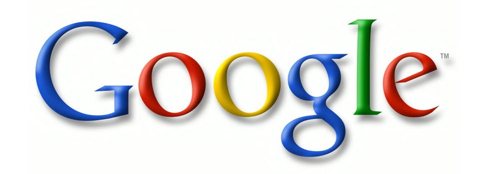




Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen

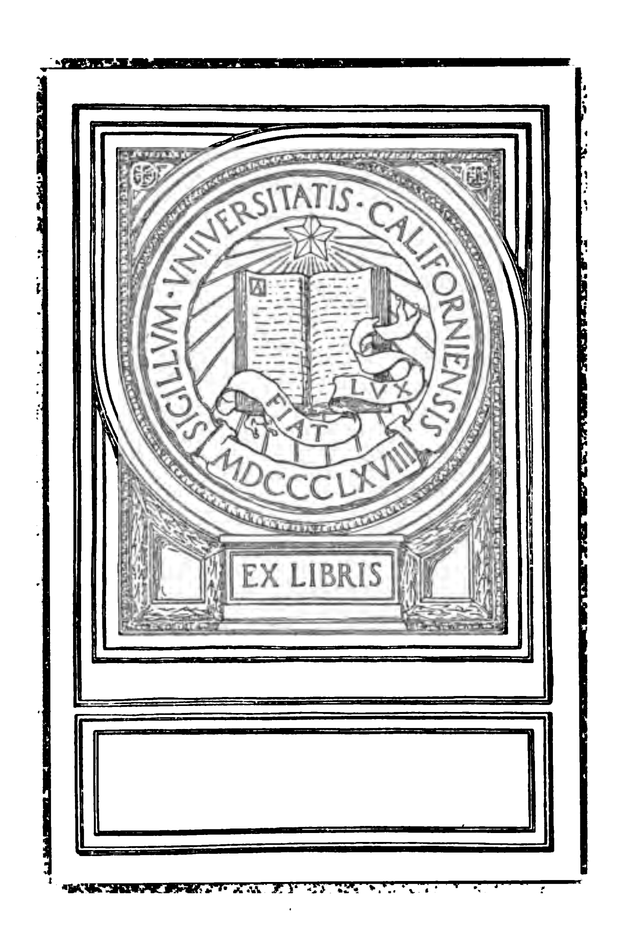
Von

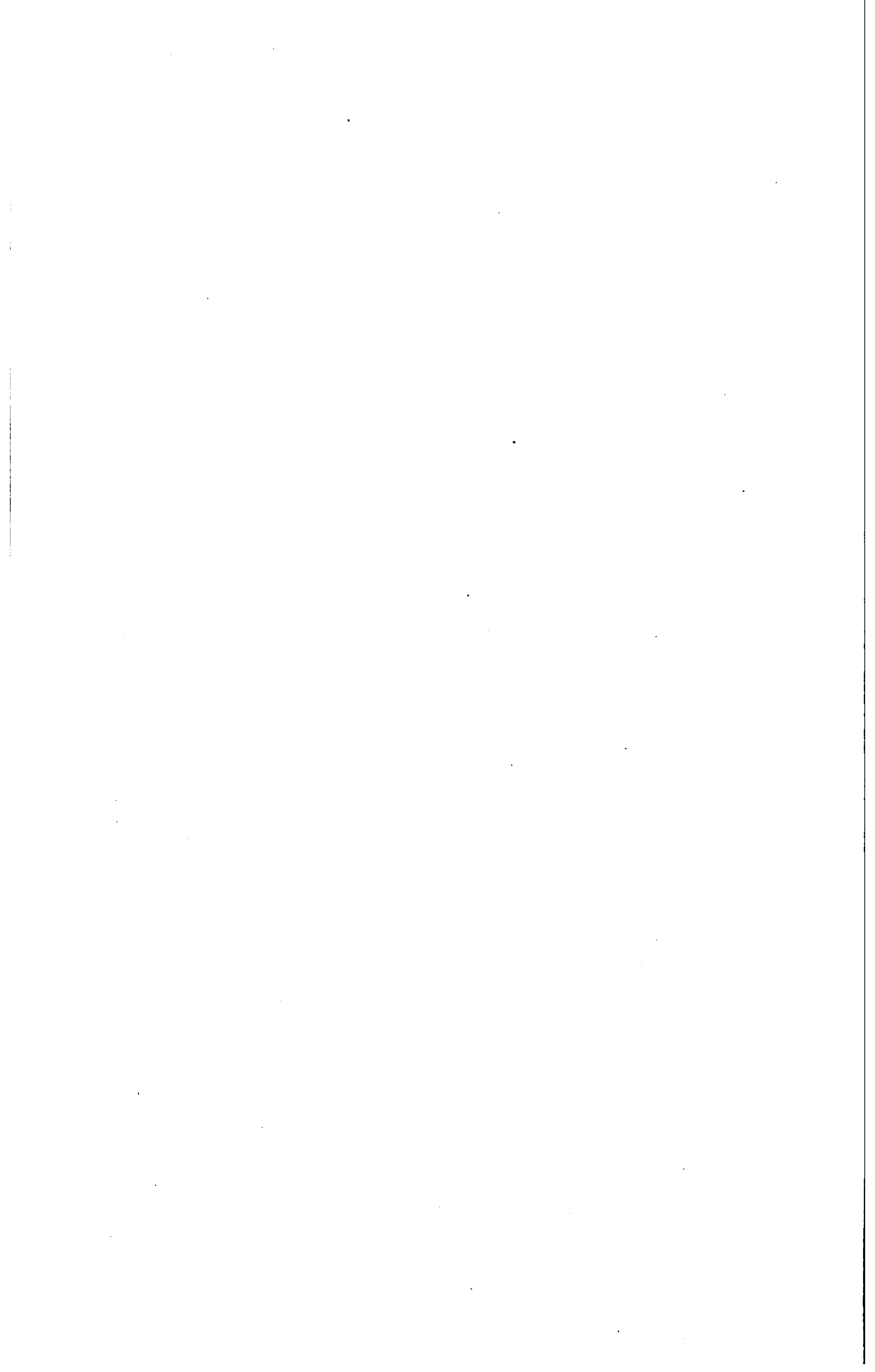
Dr. August Schrimpff

Sonderdruck aus der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, 14. Jahrgang 1919



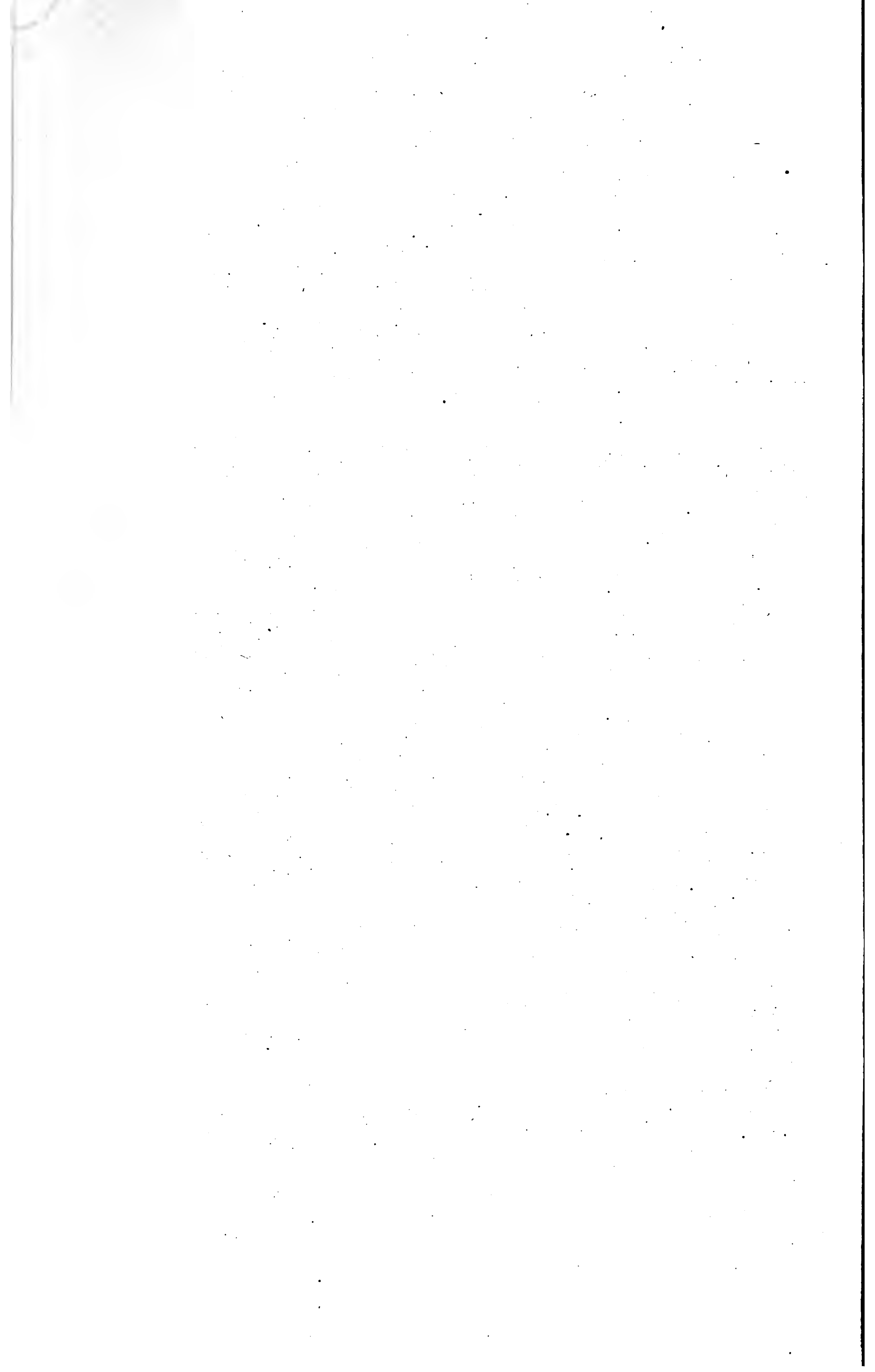
J. F. Lehmanns Verlag, München
1919


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



August Schrimpff,

Nitrocellulose aus Baumwolle und Holzzellstoffen

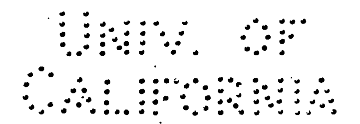


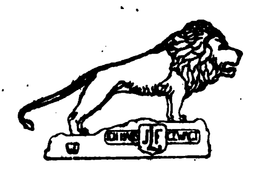
Nitrocellulose
aus Baumwolle und Holzzellstoffen

Von

Dr. August Schrimpff

Sonderdruck aus der Zeitschrift für das gesamte Schieß- u. Sprengstoffwesen, 14. Jahrgang 1919





J. F. LEHMANNS VERLAG, MÜNCHEN
1919

Vorwort.

Diese Arbeit wurde im Sommersemester 1913 im Laboratorium für Zellstoff- und Holzchemie an der (königl.) Forstakademie in Eberswalde begonnen. Sie war nahezu fertig gestellt, als der Krieg ausbrach. Ihre Vollendung konnte daher erst im November/Dezember 1918 im Laboratorium der (königl.) Pulverfabrik bei Plaue/Havel erfolgen. Eine vorläufige Mitteilung erschien Weihnachten 1914 in der Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrgang 27, Seite 662, eine weitere, welche die Hauptuntersuchungsergebnisse zusammenfaßt, am 1. Februar 1919 in der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen Jahrgang 14, Seite 41—44.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Nitrocellulose findet in der Industrie eine vielseitige Verwendung: in erster Linie als Treibmittel in Form von rauchschwachem Pulver (mit oder ohne Zusatz von Nitroglycerin), dann als Sprengmittel in gepreßtem Zustande in Minen- und Torpedoladungen; mit Kampfer in erwärmtem Zustande verdichtet, liefert sie uns das Zelluloid. Gustav le Gray wies 1850 auf die Möglichkeit hin, eine in Aether-Alkohol lösliche Nitrocellulose, die Collodiumwolle für photographische Zwecke zu verwenden, eine Anregung, die ein Jahr später Fred Scott Archer ausführte. Am 20. Dezember 1885 nahm Graf Hilaire de Chardonnet sein erstes Patent zur Herstellung künstlicher Seide aus Nitrocellulose. Auch in der Chirurgie fand die Collodiumwolle bald Anwendung und die unter dem Namen Zaponlacke bekannten Firnisse bestehen aus einer Auflösung von Collodiumwolle in einem Gemisch von Amylalkohol und Aceton.

Zur Herstellung der Nitrocellulosen verwendet man in erster Linie Baumwolle, d. h. Cellulose in fast reiner Form. Bestrebungen, diese fast reine Baumwollcellulose durch Holzzellstoffe zu ersetzen, sind nicht nur jüngeren Datums, sondern reichen bis zum Jahre 1865 zurück. Eine Zusammenstellung dieser Versuche, wie sie im Laufe der Jahre bekannt wurden, ist kennzeichnend für die Entwicklung dieser Bemühungen.

1865.

Der preuß. Artillerie-Offizier Eduard Schultze[1]) ließ im Jahre 1865 eine Broschüre „Das neue chemische Schießpulver" erscheinen, worin er auf die Herstel-

[1]) **Escales, die Schießbaumwolle, S. 264.**
Romocki, Bd. II. S. 226—264.

lung eines Spreng- und Treibmittels aus Holz aufmerksam machte. Die Erzeugungsweise des „weißen Pulvers' aus Holzfaser war folgende: Möglichst harzfreies Holz wurde zunächst in dünne Blätter geschnitten und aus diesen mittelst einer Durchstoßmaschine kleine Zylinder — von der wünschenswerten Größe der Pulverkörner — dargestellt. Das gekörnte Holz wurde hierauf in Sodalösung gekocht, gewaschen, mit Dampf behandelt, mit Chlorkalk oder Chlorgas gebleicht, abermals gewaschen und nach erfolgter Trocknung nitriert, indem man die Holzkörner mit einer Mischung von 100 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 40 Teilen konzentrierter Salpetersäure behandelte. Das nitrierte Produkt wurde zentrifugiert, kalt und warm gewaschen, getrocknet und schließlich mit sauerstoffreichen Salzen (Kalisalpeter allein oder Kali-Barytsalpeter) imprägniert. Aus einer Mitteilung Guttmanns vom 6. XII. 1908 [1]) ersehen wir, daß Volkmann in den Jahren 1870/71 das Schultze-Pulver verbesserte, indem er die nitrierte Cullulose mit einem Gemenge von 5 Teilen Aether und 1 Teil Alkohol behandelte und das Lösungsmittel entweder teilweise oder vollständig in die Körner eintreten ließ. Er erhielt in letzterem Falle einen Brei, welcher nach teilweisem Abdampfen einen Teig ergab, den man durch Formen und Pressen zu beliebigem Pulver verarbeiten konnte.

Das Schultze-Pulver erwies sich für militärische Zwecke als nicht geeignet. Es soll [2]) den verschiedenen artilleristischen Anforderungen nicht entsprochen haben, da es bei ungleichmäßiger Verbrennung eine große Streuung mit sich brachte, so daß an eine Einführung bei der Armee nicht zu denken war. Für Schrotschußzwecke war das Pulver aber bald sehr beliebt, und man kann sagen, daß es vor der neusten Entwicklungsperiode der gelatinierten Nitrocellulosepulver der einzige Repräsentant der rauchschwachen Pulver war, welcher, wenigstens für Jagdzwecke, eine ausgedehnte

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr. W. 1909, S. 16.

[2]) Nach einer Mitteilung der österreichischen Kriegsverwaltung an die Redaktion der österreichischen Chemikerzeitung. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr. W. 1909, S. 16.

Verwendung gefunden hat. In England führte sich das Schultze-Pulver ziemlich bald ein, und auch in Deutschland wurden zwei Fabriken gegründet, welche Pulver aus nitriertem Holz herstellten, nämlich 1865 auf Veranlassung von Schultze die erste deutsche Holzpulverfabrik in Hetzbach im Odenwald und später die Pulverfabrik Hasloch a. M.

Man nitrierte später auch an Stelle des Holzes den Holzschliff, welcher in ausgedehntem Maße in den Holzschleifereien gewonnen wird, und verwendete es mit ähnlichem Erfolge wie das Schultze-Pulver als „gelbes Schießpulver".[1])

1873.

Muschamp ließ in Frankreich eine Methode zur Darstellung einer explosiven Substanz patentieren, die nichts anderes ist als nitrierte Cellulose.[2]) Das aus hartem Holz dargestellte Holzzeug[3]) wird 24 bis 30 Stunden lang mit einem Gemisch von 1 Teil Salpetersäure (1,4—1,5 spez. Gew.) und 2 Teilen Schwefelsäure (1,80—1,84 spez. Gew.) digeriert, dann 20 Tage lang mit Wasser gewaschen, mit einer schwachen Lösung von Pottasche erwärmt, abermals gewaschen, zentrifugiert und endlich bei mäßiger Wärme getrocknet. Für Torpedos und Sprengpulver sei die so dargestellte Substanz anwendbar, für Kriegszwecke (soll wohl heißen für Pulver) sei sie dagegen zu brisant. Die Verbrennung lasse sich abschwächen durch Merzerisieren mit einer Zinkvitriollösung.

Versuche, aus nitriertem Holze ähnliche Produkte wie die komprimierte Schießbaumwolle herzustellen, wurden besonders in Oberschlesien von Baron Trütschler-Falkenstein unternommen;[4]) er nannte das Produkt „Nitrolignose"; dasselbe hat aber weder im Bergbau noch in der Marinekriegstechnik größere Anwendung gefunden.

---

[1]) Knapp. Chemische Technologie Bd. I. Abt. 2, S. 227.
[2]) Wagner, Jahresberichte 1873, S. 331.
[3]) Ber. 1879. S. 1735. Chem. Industrie 1879. Nr. 9, S. 322.
[4]) Wagner, Jahresberichte 1873, S. 331.

1879.

Elisée Cotte[1]) ließ sich die Darstellung von Explosivstoffen patentieren (Engl. Patent Nr. 3119 vom 7. VIII. 1878). Der Rohstoff für diesen Explosivstoff war gewöhnliches Stroh; dasselbe wurde zunächst durch Kochen mit Sodalösung desintegriert und entfettet. Die Faser wurde dann zerkleinert und gewaschen. Mittelst einer Papiermaschine wurden Blätter geformt, die in kleine Stücke von 3 mm zerstückelt wurden. Diese wurden der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ausgesetzt. Die so hergestellte Nitrocellulose soll sehr dauerhaft gewesen sein, was der Erfinder der Gegenwart von Kieselsäure im Stroh zuschreibt.

1881.

Nach einem Patent von J. A. Langfery und J. L. Renard (D.R.P. 12115) wird zur Herstellung von Strohnitrocellulose Stroh mit Wasser, das 1—2 % Soda oder Pottasche enthält, 15—16 Stunden gekocht, gemahlen und völlig ausgewaschen. Die Masse wurde zu Papier verarbeitet, von dem 1 qm 150—300 g wog, dieses in kleine rechteckige Schnitzel von 2—4 mm Seitenlänge zerschnitten und mittelst Maschinen mit zahlreichen kleinen Löchern versehen, um die Einwirkung der Säure zu begünstigen. Das Säurebad bestand aus 3 Teilen rauchender Salpetersäure und 7 Maßteilen konzentrierter Schwefelsäure. Nach beendigter Nitrierung wurde gut ausgewaschen, mit Salpeter, Holzkohle und Dextrin gemischt oder zerkleinert und mit Nitroglyzerin getränkt; letztere Mischung wurde Polëin genannt.

1891.

Als Material für die Herstellung der niederen wie der höheren Nitrierungsstufen der Cellulose diente überwiegend Baumwolle[2]), und kamen diesem Rohstoff gegenüber andere Natur- und Kunstprodukte vorläufig nicht in Betracht.

---

[1]) Ber. 1879. S. 1735. Chem. Industrie 1879. Nr. 9, S. 322.
[2]) Jahrbuch der Chemie von Meyer. 1891. S. 331.

1892.

Als neues Rohmaterial für Nitrocellulose empfahl O. Mühlhäuser[1]) die Jute, welche ein durchaus probebeständiges Nitrierungsprodukt liefere. Mühlhäuser machte über die Eigenschaften seines Nitrierungsproduktes einige Mitteilungen, von denen besonders die hervorzuheben wäre, daß es gegen 1 prozentige Natronlauge oder ½ prozentige Sodalösung empfindlicher sei, wie die aus Baumwolle hergestellte Nitrocellulose, und teilweise zerstört würde. Er hob hierbei im Gegensatz zu den Untersuchungen von Béchamp[2]) und Eder[3]) hervor, daß nicht eine gradweise Abspaltung von Salpetersäureestern und Bildung niedriger Nitrationsstufen konstatiert wurde, vielmehr sich die Zerstörung auf das ganze Molekül erstreckte, während der übrige Teil aus nicht angegriffener Dekanitrocellulose bestehe. Die sonst von Mühlhäuser gefundenen Eigenschaften sind analog denen von Baumwollnitrocellulose.[4])

1893.

Bestrebungen, die Baumwollcellulose durch andere Celluloseարten, insbesondere durch Sulfitcellulose, zu ersetzen, hatte bislang keinen durchschlagenden Erfolg.[5]) Es soll der Grund hierfür hauptsächlich in einem Gehalt an rauchbildenden Bestandteilen zu suchen sein. Ob die neuerdings zur Reinigung der rohen Cellulose resp. von amorpher Cellulose in Vorschlag gebrachten Verfahren, von denen das eine in einer Digestion mit 10 pozent. Permanganatlösung, das andere in einer Behandlung des Rohmaterials mit Natronlauge unter Druck bestehe, den beabsichtigten Zweck in vollem Maße erreichen lasse, ließe sich vorläufig nicht beurteilen, da hierüber nur Versuche in großem Maßstabe entscheiden könnten.

---

[1]) Jahrbuch der Chemie von Meyer. 1892. S. 363.
[2]) Compt rend. 41. S. 817.
[3]) Ber XIII. S. 169.
[4]) Näheres siehe Escales, Schießbaumwolle S. 266.
[5]) Jahrbuch der Chemie von Meyer S. 366. 1893.

1894.

In einem Vortrage von Guttmann vor der Society of Chemial Industry[1]) über rauchschwaches Pulver findet sich eine Stelle über die Einführung von Sulfitcellulose in die Schießwollfabrikation, aus welcher hervorgeht, daß die Schwierigkeiten, welche sich der Verarbeitung dieses Materials bisher entgegengestellt hatten, im wesentlichen behoben seien. Bekanntlich verhindern die beim Nitrieren von Sulfitcellulose in Flocken-, Brocken- oder Pappenform stets stattfindende Klumpenbildung die Gewinnung eines stets völlig gleichmäßigen Präparates, wie es gerade im vorliegenden Falle unumgänglich sei, und habe man aus diesem Grunde von der Benutzung des im übrigen sehr geeigneten Rohmaterials zum Zwecke der Nitrocellulosefabrikation absehen müssen. Nachdem sich aber gezeigt habe, daß Sulfitcellulose in Form dünnen Fließpapiers gleichmäßig von der Nitriersäure durchdrungen wird, stehe zu erwarten, daß die weniger reine (?) und ungleichförmige Baumwolle mehr und mehr zugunsten der nur 1 % Asche und 0,5 % mit Aether extrahierbarer Substanz enthaltenden Holzcellulose aufgegeben würde. Allerdings sei zunächst noch der Nachweis zu erbringen, daß die aus Zellstoff hergestellten Präparate den aus Baumwolle gewonnenen an Haltbarkeit nicht nachständen.

1895.

Dieser Nachweis muß wohl nicht erbracht sein, denn wir finden im nächsten Jahre folgende Bemerkung[2]): Nach wie vor bedient man sich ausschließlich der jederzeit und in einem hohen Grade von Reinheit erhältlichen Baumwolle zur Gewinnung der verschiedenen Nitrocellulosen und verlautet insbesondere von der im vorigen Jahre erwähnten Verwendung der Holzcellulose für diesen Zweck seitdem nichts mehr.

---

[1]) Jahrbuch der Chemie von Meyer 1894. S. 418.
Dingl. polytech. Journal 293. S. 93. 111—137.
[2]) Jahrbuch der Chemie von Meyer 1895. S. 341.

Bis zum Ausbruch des Krieges haben diese Bemühungen noch keinen durchgreifenden Erfolg gehabt und es diente deshalb nach wie vor die Baumwolle in erster Linie zur Herstellung von Nitrocellulosen. Es sei aber noch erwähnt, daß Japan damals schon Holzfasern einer gewissen Baumart, die auf der Insel Sachalin vorkommt, nitriert haben soll.[1])

Auch die Versuche Carneiros[2]) sind noch erwähnenswert. Derselbe nitrierte den Zellstoff der Agaven, einer in Mexiko, im Süden der Vereinigten Staaten und in Südamerika vorkommenden Pflanze, welche zur Familie der Amaryllideen gehört. Die Pflanze wurde auch vor dem Kriege mit gutem Erfolge in Deutsch-Ostafrika kultiviert. Carneiro trocknete den Blütenschaft der Agave zunächst an der Luft, befreite ihn dann von der Umhüllung, schnitt ihn in dünne Stückchen, die in einer Mühle gemahlen und schließlich gesiebt wurden. Dann wurde die Substanz zweimal mit Sodalösung gekocht, gewaschen und mit Chlorkalk gebleicht, nochmals mit warmen Wasser gewaschen und endlich getrocknet. Die so vorbehandelte Cellulose nitrierte er mit einer Mischsäure, bestehend aus 1 Teil Salpetersäure (1,5 spez. Gew.) und 2 Teilen Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.) im Verhältnis 1:10 und 1:15 bei 16 Grad und erhielt bei verschiedener Einwirkungsdauer der Säure Nitrocellulose mit einem Stickstoffgehalt von 11,5—12,1 %. Dieselben waren in Aether, Alkohol, Essigsäure und Benzol unlöslich, teilweise löslich in Aether-Alkohol, ziemlich löslich in Nitrobenzol. Beim Befeuchten mit Essigäther oder Aceton entstand eine gelbliche Masse, die nach dem Verdampfen der Flüssigkeit amorph und durchscheinend war. Angezündet verbrannten sie langsam mit gelber, rauchschwacher Flamme; beim Kochen mit verdünnter Sodalösung und durch konzentrierte Kalilauge wurde sie langsam zerstört, durch Kali- und Natronlauge, mit wenig Alkohol vermischt, sehr schnell zersetzt.

---

[1]) Delpy. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr. W. 1913. S. 354.
[2]) „ „ „ „ „ „ „ „ „ 1909. S. 103.

Es ist einleuchtend, daß die in der Holzcellulose vorhandenen Verunreinigungen die Ursachen waren, daß sie als Ausgangsmaterial für Nitrocellulosen der Baumwolle nachstehen mußte und es waren daher auch in den Jahren vor dem Kriege Untersuchungen veröffentlicht worden, die dieses wichtige Problem zu klären bestrebt waren.

Tedesco[1]) stellt vergleichende Nitrierungen an mit Verbandwatte und Holzcellulose von der Zellstoffabrik Waldhof, die nach dem D. R.-P. Nr. 64 878 besonders zum Nitrieren geeignet hergetsellt wird, und kommt zu dem Schluß, daß die aus Holzcellulose hergestellten Präparate den an die Explosivstoffe gestellten Anforderungen nicht entsprechen.

Rechnet man die Nitriersäure, mit denen Tedesco arbeitete, auf ihren prozentualen Gehalt an H_2SO_4, HNO_3, N_2O_4 und H_2O um, wobei vorausgesetzt wird, daß die Angabe, die konzentrierte Salpetersäure enthalte 87,7 % HNO_3 bei 1,34 % N_2O_4, sich abzüglich des N_2O_4-Gehaltes versteht, so ergibt sich folgendes Bild, das in Tabelle Nr. 1 zusammengestellt ist.

Man findet hier zunächst einmal die Resultate Lunges bestätigt, daß nämlich — unter sonst gleichen Arbeitsbedingungen — ein gewisser Wassergehalt der Nitriersäure erforderlich ist, um Nitrocellulosen mit höherem Stickstoffgehalt herzustellen.[2]) Die Mischsäuren Nr. 4, 6, 8 und 10 stellen prozentuale Zusammensetzungen dar, wie sie auch in der Technik Anwendung finden, und es wäre wünschenswert gewesen, wenn gerade mit diesen Säuren Holzcellulose nitriert worden wäre. Die Resultate der Stabilitätsprüfung berechtigen zu dem Schluß, daß die Reinigung der Nitrocellulosen keine vollständige war, denn eine Nitrocellulose mit Mischsäure Nr. 6 hergestellt, muß ein Produkt liefern, das bei der Stabilitätsprüfung nicht zur Explosion kommen darf. Damit wird auch die Schlußfolgerung Tedescos über die Verwendbarkeit von Holzcellulose als Ausgangsmaterial für Nitrocellulose hinfällig.

---

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr. W. 1912. S. 474.
[2]) Ztschr. f. ang. Ch. 1901. S. 514.

Tabelle Nr. 1

Nr.	Zusammensetzung der Nitriersäure				Nitrozellulose aus Baumwolle				Nitrozellulose aus Holzzellulose				Bemerkung
	HNO³	N_2O_4	H_2SO_4	H_2O	% N	ccm N-Abspaltung bei		Verpuffung	% N	ccm N-Abspaltung bei		Verpuffung	
	%	%	%	%		125° in 80′*)	135° in 170′			125° in 80′	135° in 170′		
1	48,5	0,0	46,0	5,5	12,53	1,5	5,8	190	12,77	2,5	13,4	140	im Vakuum nitriert
2	48,5	0,0	46,0	5,5	12,70	2,9	13,3	184	12,70	8,4	expld.	138	
3	32,3	0,0	68,7	0,0	12,10	3,2	expld.	186	11,72	4,1	—	145	
4	32,3	0,0	61,5	6,2	12,44	3,8	12,8	185	—	—	—	—	
5	28,9	0,4	68,7	2,0	11,84	2,1	10,7	181	—	—	11,2	—	
6	28,9	0,4	61,5	9,2	12,42	2,5	expld.	185	—	—	—	—	
7	24,3	0,0	77,2	0,0	11,49	1,9	7,4	186	10,46	3,2	—	153	
8	24,3	0,0	69,2	6,5	12,21	2,3	12,4	185	—	—	—	—	
9	21,7	0,4	69,2	8,7	11,19	1,7	6,4	185	—	—	—	—	
10	21,7	0,4	69,2	8,7	11,73	1,9	7,7	185	—	—	—	—	im Vakuum nitriert

Die Untersuchung auf Stabilität erfolgte nach der Willschen Methode· *) 80′ = 80 Minuten.

Eine Bestätigung hierfür findet sich in der Arbeit von Nitzelnadel „Ueber die Verwendbarkeit der aus Sulfitcellulose hergestellten Nitrocellulosen"[1]. Nitzelnadel folgert aus seinen Untersuchungen, daß sich Sulfitcellulose zur Herstellung von Nitrocellulosen eignen würde, hingegen Strohcellulose nicht, was ja auch bei einem so unreinen Material vorauszusehen war. Ein definitives Urteil über die Verwendbarkeit von technischer Cellulose für Nitrocellulosen kann, wie Nitzelnadel am Schluß seiner Untersuchungen richtig bemerkt, erst nach Versuchen im Großbetriebe abgegeben werden.

Wenn trotzdem unternommen wurde, durch Untersuchungen im Laboratorium weitere Beiträge zur Lösung dieses so wichtigen Problems zu liefern, so geschah es, weil sowohl Tedesco als auch Nitzelnadel in einigen wesentlichen Punkten von den Arbeitsmethoden, wie sie in der Praxis üblich sind, abgewichen sind und es für überaus notwendig zu erachten ist, daß die Arbeiten im Laboratorium sich denen des Betriebes so weit als möglich anpassen. In allen Punkten war das nicht möglich und es wird sich im Laufe der Untersuchungen zeigen, welche Nachteile und auch welche Vorteile dieser Mangel hatte.

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit standen 9 charakteristische Typen von Handelszellstoffen zur Verfügung, und zwar 6 Sulfit- und 3 Natronzellstoffe; außerdem wurden 2 Nitrierbaumwollen des Handels, eine kurz- und eine langfaserige, zum Vergleich herangezogen. Es lagen demnach folgende Rohmaterialien vor:

A. Sulfit-Zellstoffe.

I. Nitrierpapier.
II. Cellulose aus Aspenholz.
III. Mitscherlich-Cellulose, harte Faser.
IV. Ritter-Kellner-Cellulose ungebleicht, mittelfeste Faser.
V. Ritter-Kellner-Cellulose, gebleicht, weiche Faser.
VI. Ritter-Kellner-Cellulose, gebleicht, feste Faser.

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr. W. 1912. S. 257, 301, 339, 384, 409.

B. Natron-Zellstoffe.

VII. Natronstoff aus reiner Kiefer, nicht bleichbar.
VIII. Natronstoff aus reiner Kiefer, leicht bleichbar.
IX. Kraftzellstoff aus reiner Kiefer.

C. Baumwoll-Cellulose.

X. Nitrierbaumwolle, kurzfaserig.
XI. Nitrierbaumwolle, langfaserig.

Diese Stoffe wurden zunächst auf ihre chemische Reinheit resp. ihre Konstanten untersucht. Um genügende Anhaltspunkte für weitere Versuche im Großbetriebe zu erhalten, die über die Verwendbarkeit von Holzcellulose für Nitrierzwecke endgültig zu entscheiden haben, wurden als Vertreter der wichtigsten Typen Proben von Nr. I., II., III., VI., VIII. und Baumwolle nitriert und deren Ester untersucht.

I. Teil.

Untersuchung der Rohmaterialien.

A. Feuchtigkeit.

Der Feuchtigkeitsgehalt reiner Baumwollcellulose beträgt infolge ihrer Hygroskopizität 6—8 %, je unreiner oder verholzter die Faser ist, um so höher ist dieser Wert; so hat z. B. Holzschliff 11—12 % Luftfeuchtigkeit. Durch mechanische Zerkleinerung steigt die Hygroskopizität, ebenso durch Extrahieren mit Aether, sie kann durch das Entfetten bis 10 % gesteigert werden[1]).

Um das Trocknen der Baumwolle vor dem Nitrieren zu erleichtern und zu beschleunigen, soll sie in angeliefertem Zustande einen Maximalgehalt nicht übersteigen[2]). Zur Nitrierung wird die Baumwolle resp. Holzcellulose getrocknet, weil, wie im zweiten Teil der Arbeit zu erläutern ist, ein größerer Feuchtigkeitsgehalt als 1 % zu vermeiden ist.

Ausführung der Bestimmung.

Die Cellulose wurde im Luft- oder Toluoltrockenschrank bei 105 Grad bis zur Gewichtskonstanz zirka 3 Stunden getrocknet. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle Nr. 2 zusammengestellt.

Für die weiter folgenden Untersuchungen wurde stets lufttrockene Cellulose verwendet und in einer besonderen Probe der Feuchtigkeitsgehalt ermittelt. Ein Trocknen wurde vermieden, weil hierdurch Zersetzungen und eventuell molekulare Aenderungen hervorgerufen werden können.

---

[1]) Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 10.

[2]) Nach Kast, Anleitg. z. Unters. v. Spreng- u. Zündst., beträgt derselbe in deutschen Fabriken 9 Proz., in England 8 Proz.

Tabelle Nr. 2.

Resultate der Feuchtigkeitsbestimmung.

Nr.	Einwage	Gewichtsverlust	Feuchtigkeit Proz.	Differenz	Feuchtigkeit Prozent im Mittel
I	1,3148 1,4989	0,0778 0,0873	5,92 5,82	0,10	5,87
II	1,4560 1,4540	0,1032 0,1040	7,08 7,15	0,07	7,11
III	1,8030 1,5930	0,1622 0,1376	8,99 8,94	0,05	8,96
IV	1,3296 1,2372	0,1178 0,1102	8,86 8,90	0,04	8,88
V	2,2158 1,8690	0,2120 0,1764	9,56 9,43	0,13	9,49
VI	1,7804 1,5720	0,1368 0,1210	7,68 7,69	0,01	7,68
VII	11,4168	0,9990	8,75	—	8,75
VIII	11,2680	1,2366	10,97	—	10,97
IX	12,5248	1,2506	9,98	—	9,98
X	2,4552	0,1768	7,20	—	7,20
XI	3,7508	0,2706	7,21	—	7,21

B. Aschengehalt.

Der Aschengehalt der Cellulose soll nicht mehr als 1 % betragen[1]), weil Baumwolle mit höherem Gehalt eine Nitrocellulose liefern würde, die beim Verbrennen zu viel Rückstand hinterläßt.

Ausführung der Bestimmung.

30 g lufttrockene Cellulose wurden in kleinen Portionen in einem geräumigen Porzellantiegel verbrannt. Die Asche wurde mit wenig Wasser angefeuchtet, dieses verdampft und nun auf dem Bunsenbrenner schwach geglüht; ein Glühen auf dem Gebläse wurde vermieden, alle Cellulosen auf demselben Brenner verascht und besonderer Wert auf gleichmäßiges Arbeiten gelegt. Der Gehalt der Holzcellulosen an kohlensaurem Kalk macht eine solche gleichmäßige Arbeitsweise not-

[1]) Kast, Anl. S. 918.

wendig, da bekanntlich durch zu starkes Glühen $CaCO_3$ in CaO übergeführt wird und nur die unter denselben Bedingungen gewonnenen Daten vergleichbar sind.

Die Resultate der Bestimmung finden sich in Tabelle Nr. 3. Der große Unterschied zwischen reiner Baumwolle und Holzcellulose fällt besonders auf. Der früher erwähnten Bedingung von max. 1 % würden die Sulfitcellulosen entsprechen, die Natroncellulosen nicht. Es wurde aber später gefunden, daß aus dem Aschengehalt der Ausgangsmaterialien nicht ohne weiteres auf den der daraus gewonnenen Nitrocellulosen geschlossen werden kann. Natronstoff Nr. VIII ergab trotz des hohen Aschengehaltes von 1,25 % eine Nitrocellulose mit nur 0,56 %, durch den Nitrier- und Waschprozeß war derselbe also bedeutend zurückgegangen.

Tabelle Nr. 3.

Resultate der Bestimmung des Aschengehaltes.

Nr.	Einwage lufttrocken	Proz. H_2O	Gramm absolut trocken	Gramm Asche	Proz. Asche	Differenz	Prozent Asche im Mittel
I	18,11 40,95	5,87	16,94 38,60	0,1108 0,2526	0.65 0,65	—	0,65
II	19,451 16,242	7,11	18,07 15,09	0,0858 0,0670	0,47 0,44	0,03	0,45
III	30,00 30,00	8,96	27,31	0,1068 0,1044	0,39 0,38	0,01	0,385
IV	30,00 30,00	8,88	27,336	0,1470 0,1470	0,54	—	0,54
V	30,00 30,00	9,49	27,153	0,1066 0,1180	0,39 0,43	0,04	0,41
VI	30,00 30,00	7,68	27,70	0,0962 0,0980	0,35 0,35	—	0,35
VII	30,00	8,75	27,37	0,3365	1,23	—	1,23
VIII	30,00	10,97	26,71	0,3326	1,25	—	1,25
IX	30,00	9,98	27,00	0,5794	2,15	—	2,15
X	20,00	7,20	18,56	0,0208	0,11	—	0,11
XI	20,00	7,21	18.56	0,0206	0,11	—	0,11

C. Kupferzahl.

Unter Kupferzahl (abgekürzt K.Z.) versteht man nach Schwalbe[1]) die Menge Kupfer, welche 100 g absolut trockene Cellulose aus kochender Fehlingscher Lösung abscheiden. Da reine Cellulose kein Reduktionsvermögen besitzt, so zeigt die Bestimmung der K.Z. das Vorhandensein von Stoffen an, deren Gehalt in einem Ausgangsmaterial für Nitrocellulosen möglichst gering sein soll, insbesondere erhalten wir durch diese Bestimmung Aufschluß über den Bleichungsgrad, d. h. über den Gehalt an Oxycellulose. Es ist zu berücksichtigen, daß auch andere Stoffe, wie Baumwollwachs, Holzgummi u. a. m., Fehlinglösung reduzieren und daß bei einem größeren Gehalt an solchen Stoffen die erhaltenen Daten entsprechend zu bewerten sind.

Die Bestimmung des Gehaltes an Oxycellulose von Baumwolle und Holzcellulose ist für eine Reihe von Fabrikationszweigen von großer Bedeutung. Nach Piest[2]) ist unter gleichen Nitrierverhältnissen der Stickstoffgehalt der aus Oxycellulose erhaltenen Nitrocellulosen niedriger als derjenige aus reiner Cellulose; für die Erzielung eines hohen Stickstoffgehaltes sei daher ein zu starkes Bleichen nachteilig. Dann habe Nitrocellulose aus stark gebleichter Baumwolle eine bedeutend höhere Löslichkeit in Aether-Alkohol und erfordere zur Stabilisierung eine größere Anzahl heißer Wäschen; auch sei die Löslichkeit in absolutem Alkohol höher als bei normal vorbereiteten Baumwollen. Guttmann[3]) konnte die von Piest erhaltenen Ergebnisse bestätigen, namentlich, daß, je stärker eine Baumwolle gebleicht ist, d. h. je mehr Oxycellulose sie enthält, es um so schwieriger sei, die daraus hergestellten Nitrocellulosen beständig zu machen, daß sie um so größere Löslichkeit in Aether-Alkohol und um so geringere Viskosität hätten.

---

[1]) Ber. 40, S. 1347.

[2]) Ztschr. f. angew. Chem. 1908, S. 2497. 1909, S. 1215. 1911, S. 968. 1912, S. 2518.

[3]) Ztschr. f. angew. Chem. 1909, S. 1717.

Ausführung der Bestimmung.[1])

Zur Bestimmung der Kupferzahl muß die Cellulose in eine möglichst fein zerteilte Form gebracht werden. Man erreicht das durch Zerreiben der dicken Zellstoffpappen auf einer gewöhnl. Handreibe und kann die Cellulose so in fast staubförmigem Zustande erhalten. Von der so vorbehandelten lufttrockenen Cellulose wurden 2 bis 3 g in einem Rundkolben von 1,5 l Inh. mit 250 ccm Wasser übergossen und der Kolben von unten her über einen Glaskühler geschoben, so daß der letztere in den Kolbenhals hineinhängt und nur äußerst wenig Spielraum zwischen Kolbenhals und Kühlerwand bleibt (s. Fig. 1][2]). Bei Baumwolle nimmt man besser 400 ccm Wasser; die Cellulose bleibt dann leichter unter der Flüssigkeitsoberfläche, so daß eine Braunfärbung beim Kochen mit Fehlinglösung vermieden wird. Das Mehr an Wasser hat keinen Einfluß auf die Bestimmung.[3]) Der Kühler besitzt ein zentral. Rohr, in welches ein mit seitl. Ansatz versehenes Glasrohr bis etwa zur Mitte hineinragt. Durch das innere Rohr führt ein Glasrührer, das seitl. Ansatzrohr gestattet das Eingießen v. Flüssigkeiten. Der Kolben selbst ruht auf einem darunter gestellten

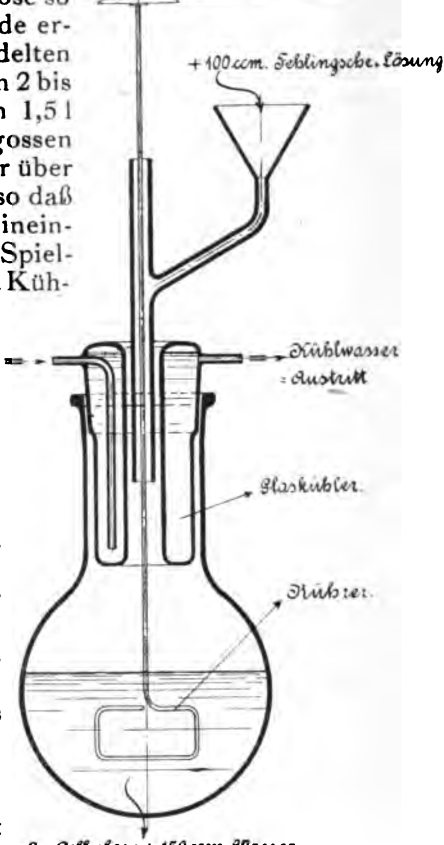


Fig. 1. Apparat zur Bestimmung der Kupferzahl. $^1/_8$ natürl. Größe.

---

1) Schwalbe, Chem. d. Cell., S. 625. Z. f. angew. Chem. 1910, S. 924. Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten. Dissert. Darmst. 1910.

2) Apparatur von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachf., Darmstadt.

3) Robinoff, Ueber die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollcellulose. Dissertation. Darmstadt 1910.

Dreifuß und wird durch einen Teklubrenner mit Pilzaufsatz erwärmt. Die Kühlung der aufsteigenden heißen Dämpfe ist so vorzüglich, daß selbst bei einer Flüssigkeitsmenge von einem Liter keine Verdampfverluste eintreten. Der Rührer wird durch eine kleine Turbine in Umdrehung versetzt. Der Vorteil dieser Apparatenanordnung besteht darin, daß die zu reduzierende Flüssigkeit nur mit Glas, nicht aber mit Stoffen in Berührung kommt, die, wie Kautschuk und Kork, an Wasser bei längerem Kochen reduzierende Substanzen abzugeben vermögen.

Während nun die Flüssigkeit unter Rührung zum Sieden erhitzt wird, werden 50 ccm Kupfersulfatlösung und 50 ccm Seignettesalzlösung[1]) mit Pipetten abgemessen und jede für sich in einem ca. 200 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben erhitzt. Sobald die Flüssigkeit mit der Cellulose siedet, gießt man die heiße Kupfersulfatlösung zur heißen alkalischen Seignettesalzlösung und das Gemisch — die Fehlingsche Lösung — auf einmal durch das seitliche Ansatzrohr in den Rundkolben. Hierauf wird mit 50 ccm heißem destillierten Wasser nachgespült.

Von dem Augenblick an, in welchem die Flüssigkeit im Rundkolben zu sieden beginnt, läßt man unter Rührung genau 1/4 Stunde sieden. Alsdann nimmt man den Brenner weg, unterbricht die Rührung, entfernt den Dreifuß und schiebt den heißen Rundkolben, der sich übrigens am Hals bequem mit der Hand anfassen läßt, wieder vom Kühler herunter. Den Kühler wie auch den Rührer spült man mit der Spritzflasche von anhängender Lösung in den Kolben ab.

Nun setzt man ca. 1 g in ungefähr 50 ccm destilliertem Wasser suspendierte Kieselgur[2]) zu, um ein Durchgehen des Kupferoxyduls durch das Filter zu vermeiden, schüttelt den Kolben durch und saugt auf einem doppelten Filter[3]) im Büchnertrichter liegend schnell ab, wobei das Kupferoxydul nicht trocken gesaugt werden darf. Man wäscht hierauf solange mit heißem destilliertem Wasser nach, bis die ablaufende Flüssigkeit kein Kupfer mehr enthält (Ferrocyankalium-

---

[1]) Bereitung der Lösungen siehe Anhang.
[2]) Reinigung der Kieselgur siehe Anhang.
[3]) Filterscheiben Schleicher & Schüll Nr. 595. 7 cm ∅

probe). Der Rückstand auf dem Filter ist nach dem Auswaschen mehr oder weniger blau durch zurückgehaltene, unauswaschbare Kupfersalze, was eine später noch zu erörternde Korrektur bedingt.

Der Büchnertrichter mit Inhalt kommt nun auf eine kleine Saugflasche. Hier wird der Faserbrei zur Lösung des Kupferoxyduls und der Kupferalkalicelluloseverbindung nacheinander mit kochender 6,5 % Salpetersäure[1]), heißem Ammoniak und wieder kochender 6,5 % Salpetersäure übergossen, wobei man die Vorsicht gebraucht, den Trichter mit einem Uhrglas zu bedecken und die heißen Solventien genügend lange einwirken zu lassen, bevor man mit der Wasserluftpumpe absaugt und mit heißem destilliertem Wasser nachwäscht. Um ein möglichst langes Verweilen der Flüssigkeiten im Trichter zu erreichen, wird der Saugstutzen der Flasche während dieser Zeit geschlossen. Ist der Cellulosebrei stark rötlich gefärbt, so empfiehlt es sich, die Behandlung mit den kochenden Solventien zu wiederholen. Zum Schluß wird mit siedendem Wasser gründlich ausgewaschen.

Die hier beschriebene Behandlung des Trichterinhaltes ist einfacher in ihrer Ausführung, als die von Schulz angegebene[2]). Zur Kontrolle wurde wiederholt der Inhalt des Trichters nach der oben beschriebenen Behandlung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade mit 6,5 % Salpetersäure und Ammoniak behandelt, es konnte aber nie mehr Kupfer nachgewiesen werden.

Das grüne bis gelbgrüne Filtrat wird nun in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Schulz[2]) bedeckt dann die Schale mit einem anschließenden Glastrichter und raucht auf dem Sandbade ab[3]), um die noch vorhandenen Cellulosefasern derart zu verändern, daß sie bei der später erfolgten Elektrolyse nicht mehr störend wirken.

Es konnte jedoch wiederholt beobachtet werden, daß bei diesem Abrauchen Kupferteilchen mechanisch

---

[1]) Bereitung siehe Anhang.

[2]) a. a. O.

[3]) Bei Baumwolle unnötig, nur für Zellstoffe. Bei Baumwolle wird nur soweit eingedampft, daß man die Flüssigkeitsmenge in der Platinschale unterbringen kann.

mit fortgerissen wurden, wie an der Grünfärbung einer Flamme durch die aus dem aufgesetzten Trichter abziehenden Dämpfe zu erkennen war. Es findet dies seine Erklärung in der sehr lebhaften Verbrennung zwischen Kupfernitrat und organischer Substanz. Um das zu vermeiden, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit 6,5 % Salpetersäure aufgenommen, in eine Elektrolysierschale filtriert (Filter mit Ammoniak und Salpetersäure nachwaschen), 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und mit Hilfe einer schnell rotierenden Rühranode elektrolysiert. Letztere besteht am besten aus einem an einem dicken Platindraht angeschweißten Platinblech. Die Stromstärke betrug ca. 2—3 Ampére. Nach 3/4 Stunden wurde unter Stromdurchgang ausgewaschen, das Waschwasser eingedampft und mit rauchender Salpetersäure auf dem Sandbade abgeraucht. Jetzt ist das Verhältnis von Kupfersalz zu organischer Substanz ein ganz anderes geworden, so daß das Abrauchen ohne Verluste schnell erfolgen konnte. Der Rückstand wurde mit 6,5 % Salpetersäure aufgenommen, in eine gewogene Platinschale filtriert, das bei der ersten Elektrolyse abgeschiedene Kupfer gelöst, hinzugegeben und wieder Elektrolyse unterworfen. Gegen Ende derselben, die je nach der abzuscheidenden Kupfermenge 1/4—1 ganze Stunde dauern kann, prüft man, ob alles Kupfer niedergeschlagen ist.

Zu diesem Zweck pipetiert man aus der Platinschale eine kleine Menge Flüssigkeit ab, gibt sie in ein Reagenzglas von etwa 5 mm Durchmesser und 160 mm Länge und übersättigt mit Ammoniak. Hierauf wird mit Essigsäure angesäuert und eine kleine Menge einer 2 %igen Ferrocyankalium-Lösung zugegeben, so daß die Flüssigkeiten sich nicht mischen. Die geringsten Spuren Kupfer zeigen sich dann durch Auftreten einer roten Färbung an der Trennungslinie.

Erweist sich bei dieser Prüfung die Lösung als kupferfrei, so stellt man die Turbine ab und wäscht bei Stromdurchgang unter Abhebern mit destilliertem Wasser solange aus, bis kein Strom mehr durch die Flüssigkeit geht, was man am Zurückgehen des Ampéremeterzeigers erkennt. Die Platinschale wird dann

mit reinem Alkohol nachgespült und im Wassertrockenschrank getrocknet.

Es ist nicht möglich, bei der ersten Analyse (ohne Abrauchen) alles Kupfer abzuscheiden, da die vorhandenen organischen Substanzen ein solches verhindern. Die beiden nachstehenden Analysen mögen zeigen, wie groß diese Mengen Kupfer sind.

Mitscherlich-Cellulose Nr. III.

3,6465 g lufttrockene Cellulose =
3,3200 absolut trockene Cellulose
ergaben bei der ersten Elektrolyse
0,0826 g Cu, entsprechend einer K.Z. = 2,48.

Nach dem Verdampfen des Waschwassers und dem Abrauchen wurden noch

0,0012 g Cu abgeschieden, so daß im ganzen erhalten wurden:

0,0826
+ 0,0012
= 0,0838 g Cu mithin K.Z. = 2,52.

Bei der Kontrollanalyse, bei der wie oben beschrieben gearbeitet wurde, wurden von

3,0834 g lufttrockener =
2,877 g absolut trockener Cellulose
0,0715 g Cu abgeschieden, was einer K.Z. von 2,54 entspricht.

Ritter-Kellner-Cellulose Nr. V.

3,9118 g lufttrockene =
3,540 g absolut trockene Cellulose ergaben bei der
I. Elektrolyse 0,1102 g Cu
II. „ 0,0031 g Cu
zusammen 0,1133 g Cu K.Z. = 3,20.

Kontrollanalyse:

3,5118 g lufttrockene =
3,185 g absolut trockene Cellulose ergaben
0,1032 g Cu K.Z. = 3,24.

Die Resultate der Bestimmung der K.Z. sind in Tabelle Nr. 4 zusammengestellt.

Tabelle Nr. 4.

Resultate der Bestimmung der Kupferzahl (K.Z.):

Nr.	Einwage lufttrocken	Proz. H_2O	Gramm absolut trocken	Gramm Cu elektrolytisch abgeschieden	K. Z.	Differenz	K. Z. im Mittel
I	3,3674	6,26	3,157	0,0302	0,96	0,03	0,97
	2,9800		2,793	0,0276	0,99		
II	1,8048	7,11	1,676	0,0658	3,92	0,06	3,95
	2,3255		2,160	0,0715	3,98		
III	3,6465	8,96	3.320	0,0836	2,52	0,02	2,53
	3.0834		2,807	0,0715	2,54		
IV	1,9404	8,88	1,768	0,0383	2,16	0,05	2,13
	2,6792		2,441	0,0517	2,11		
V	3,9118	9,49	3,540	0,1133	3,20	0.04	3,22
	3,5188		3,185	0,1032	3,24		
VI	2,7416	7,68	2,531	0.0874	3,45	0,10	3,40
	2,5700		2,373	0,0794	3,35		
VII	1,1297	7,88	1,041	0,0089	0,85	0.04	0,83
	1,6553		1,525	0.0124	0,81		
VIII	2,1418	8,19	1,966	0,0092	0,47	0,06	0.50
	2,1937		2.014	0,0107	0,53		
IX	1,5677	8,02	1,442	0,0145	1.01	0,04	1,03
	2,5601		2,355	0,0247	1,05		
X	1,4520	7,20	1,347	0,0070	0,52	0,02	0,51
	1,8220		1,691	0,0084	0,50		
XI	2,7758	7,21	2,575	0,0154	0,60	0,02	0,57
	2,6431		2,453	0,0143	0,58		

Die K.Z. der beiden Baumwollen zeigen beim Vergleich mit den von Piest veröffentlichten Untersuchungen, daß hier zwei sehr reine, wenig gebleichte Baumwollen vorlagen; Natronstoff Nr. VIII hat eine gleich niedrige K.Z. und das nach besonderem Verfahren gereinigte Nitrierpapier läßt einen starken Rückgang der K.Z. gegenüber den anderen Sulfitstoffen erkennen.

D. Cellulosezahl. (C.Z.)

Wie schon oben erwähnt, bildet sich zwischen Cellulose und der Fehlingschen Lösung eine Kupfer-Alkali-Celluloseverbindung, die durch Auswaschen mit Wasser nicht entfernt werden kann, infolgedessen ist eine Korrektur der K.Z. notwendig. Zu diesem Zweck bestimmt man die Menge Kupfer, welche 100 g Cellulose in der Kälte aus Fehlingscher Lösung aufnehmen. Die so gefundene Zahl, welche nach Schwalbe Cellulosezahl (C.Z.) bezeichnet wird, wird von der Kupferzahl abgezogen. Die Differenz ist die wahre oder korrigierte Kupferzahl.

Ausführung der Bestimmung:

2—3 g geraspelte, lufttrockene Cellulose werden in einem Rundkolben mit 250 ccm Wasser übergossen, 100 ccm kalte Fehlinglösung zugegeben und mit 50 ccm kaltem destilliertem Wasser nachgespült. Unter Rührung bleibt die Flüssigkeit dann 3/4 Stunden bei Zimmertemperatur stehen; hierauf werden 50 ccm susp. Kieselguhr zugefügt, durch ein doppeltes Filter abgesaugt, erst mit kaltem und dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Heißes Wasser darf jedoch erst verwendet werden, wenn die Hauptmenge der Fehlingschen Lösung weggewaschen ist, weil sonst leicht Reduktion eintreten könnte. Die weitere Behandlung des auf dem Filter Zurückgebliebenen erfolgt in derselben Weise, wie sie oben bei der Bestimmung der K.Z. angegeben ist.

Resultate der Bestimmung siehe Tabelle Nr. 5.

E. Hydrolysierzahl.

Hydrocellulose ist nach allgemeiner Anschauung ein Zwischenprodukt in der Reihe der Abbaureaktionen, die von der Baumwollcellulose zum Traubenzucker führen. Sie entsteht durch Einwirkung nicht oxydierender Mineralsäuren auf Cellulose schon in der Kälte; die hydrolysierende Wirkung ist stärker beim Kochen und noch stärker beim Erhitzen unter Druck. Je stärker eine Zellulose hydrolysiert ist, um so mehr und um so rascher entstehen reduzierende Stoffe bei der Hydrolyse mit Säuren.

Tabelle Nr. 5.

Resultate der Bestimmung der Cellulosezahl (C.Z.).

Nr.	Einwage lufttrocken	Proz. H_2O	Gramm absolut trocken	Gramm Cu elektrolytisch abgeschieden	C. Z.	Differenz	C. Z. im Mittel
I	2,8454 3,3902 2,5034	6,26	2,667 3,178 2,346	0.0112 0,0148 0,0088	0,42 0,46 0,38	0,04 0,08	0,42
II	2,3512 2,5862	7,11	2,184 2,347	0,0156 0,0200	0,71 0,85	0,14	0,78
III	3,3152 2,7144	8,96	3,018 2,471	0,0172 0,0148	0,57 0,60	0,03	0,58
IV	1,8793 1,9025	9,21	1,706 1,727	0,0103 0,0096	0,60 0,56	0,04	0,58
V	3,9358 4,0348	9,49	3,562 3,652	0,0290 0,0292	0,81 0,80	0,01	0,80
VI	3,2986 3,3145	7,68	3,045 3,060	0,0223 0,0219	0,73 0,71	0,02	0,72
VII	1,9084 1.8841	7,88	1,758 1,736	0.0153 0,0137	0,87 0,79	0,08	0,83
VIII	2,2114 2,2708	8,19	2,030 2,084	0,0196 0,0193	0,96 0,93	0,03	0,94
IX	2,2451 2,3564	8,02	2,065 2,167	0,0193 0,0188	0,93 0.87	0,06	0.87
X	3.9635 3,7222	7,20	3,678 3,454	0,0109 0,0086	0,30 0,25	0,05	0,27
XI	4,1000 4,2441	7.21	3,804 3,938	0,0107 0,0109	0.28 0,28	0,00	0,28

Der Hydrationsgrad wurde nach der Methode von Schwalbe bestimmt.[1]) Hierbei zeigte sich, daß die Cellulose durch kochende 5 %ige Schwefelsäure nach nicht allzulanger Zeit in einen feinen Faserbrei verwandelt wird. Es wurde daher versucht, die Bestimmung mit ungeraspelter Cellulose auszuführen und zum Vergleich dasselbe Material nach der üblichen Vorbehandlung mit

[1]) Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 635. Zeitschr. f. ang. Chemie 1909, S. 201.

Schwefelsäure gekocht. Es wurden so bei Muster Nr. IV folgende Zahlen gefunden:

a) mit geraspelter Cellulose . 11,46,
b) mit ungeraspelter „ 6,76.

Da die Bestimmungen um 4,70 differieren, wurden die weiteren Untersuchungen nur mit geraspeltem Material ausgeführt.

Ausführung der Bestimmung:

1—2 geraspelte, lufttrockene Cellulose wurden in einem Rundkolben mit 250 ccm 5 %iger Schwefelsäure übergossen und zwei Stunden am Rückflußkühler mit Rührwerk gekocht, also hydrolysiert. Um zu verhindern, daß durch die strahlende Wärme Celluloseparticke1chen verkohlen, die durch den Rührer an die Wandung des Rundkolbens oberhalb der Flüssigkeit geschleudert werden, wurde der Kolben auf eine 5 mm starke Asbestplatte von 240 mm Seitenlänge und einer zentralen Oeffnung von 80 mm Durchmesser gesetzt und mit kleiner Flamme erwärmt. Eine Verkohlung trat bei dieser Versuchsanordnung nicht ein. Nach dem Sieden wurde ein Indikator (Phenolphthalein) zugegeben, mit einer 40 %igen Natronlauge neutralisiert, 100 ccm Fehlinglösung zugefügt und, wie bei der Bestimmung der K.Z. beschrieben, weiter verfahren. Die abgeschiedene Kupfermenge, auf 100 g trockene Cellulose berechnet, bezeichnet Schwalbe als Hydrolysierzahl (H.Z.).

Die Resultate der Bestimmung in Tabelle Nr. 6 zeigen wohl bei den Baumwollen die niedrigsten Zahlen und eine geringe Steigerung beim Nitrierpapier, lassen aber sonst charakteristische Unterschiede nicht erkennen.

Die so ermittelten Werte enthalten aber noch den Wert der K.Z. Zieht man daher diese von der Hydrolysierzahl ab, so erhält man eine Differenz, deren Größe den Grad der Hydratisierung bezeichnet; sie ist um so stärker, je größer die Differenz ist, und wird von Schwalbe Hydrolysierdifferenz (H.D.) bezeichnet. Die Werte der Hydrolysierdifferenz finden sich in der Generaltabelle Nr. I.

Tabelle 6.

Resultate der Bestimmung der Hydrolisierzahl (H.Z.). 2 Stunden.

Nr.	Einwage lufttrocken	Proz. H_2O	Gramm absolut trocken	Gramm Cu elektrolytisch abgeschieden	H. Z.	Differenz	H. Z. im Mittel
I	2,3170 2,4482	6,71	2,161 2,284	0,2140 0,2280	9,90 9,98	0,08	9,94
II	3,1286 2,5668	10,27	2,807 2,303	0,4040 0,3286	14,39 14,26	0,13	14,32
III	2,3640 1,9476	9,97	2,128 1,753	0,2648 0,2209	12,44 12,52	0,16	12,60
IV	1,9994 2,3026	8,88	1,882 1,098	0,2094 0,2400	11,49 11,43	0,06	11,46
V	1,3043 1,4450	11,53	1,154 1,278	0,1459 0,1595	12,64 12,48	0,16	12,56
VI	1,1094 1,0972	7,68	1,024 1,015	0,1122 0,1125	10,95 11,08	0,13	11,01
VII	1,8348 1,9026	7,88	1,690 1,753	0,1829 0,1880	10,82 10,72	0,10	10,77
VIII	1,5204 1,7155	8,19	1,396 1,575	0,1493 0,1660	10.70 10,54	0,16	10,62
IX	1,1266 1,2127	8,02	1,036 1,115	0,1196 0,1272	11,54 11,40	0,14	11,47
X	1,5728 1,8549	7,20	1,459 1,721	0,1052 0,1240	7,21 7,20	0,01	7,20
XI	1,5792 2,0434	7,21	1,465 1,896	0,1038 0,1384	7,39 7,30	0,09	7,35

F. Kupfersulfatzahl.

Unter Kupfersulfatzahl versteht man diejenige Menge Kupfer, welche 100 g trockene Cellulose aus Kupfersulfatlösung aufnehmen. Je weiter ein Zellstoff aufgeschlossen ist, d. h. je reiner er von Inkrusten ist, um so kleiner ist dieser Wert.[1])

[1]) Bernheimer, Beiträge zur Kenntnis des Zellstoff-Kochverfahrens, Dissertation, Berlin 1913.

Ausführung der Bestimmung:

Es sind zwei Verfahren bekannt, die jedoch, da bei ihnen verschiedene Konzentrationen angewendet werden, und die eine heiß, die andere kalt ausgeführt wird, auch ganz verschiedene Werte ergeben.

Piest[2]) kocht 3 g Cellulose 1/4 Stunde lang mit 100 ccm einer 10 %igen Kupfersulfatlösung. Bernheimer[1]) läßt die Cellulose mit einer 0,1 %igen Lösung 24 Stunden stehen. Hier wurde noch eine dritte Modifikation versucht und wie bei der Bestimmung der K.Z. gearbeitet, indem nach dem Sieden der Cellulose mit Wasser an Stelle der Fehlinglösung 100 ccm 10 %iger Kupfersulfatlösung zugesetzt wurden. Bei derselben Baumwolle wurden so folgende Zahlen erhalten:

nach Bernheimer	0,0051,
nach Piest, jedoch + 300 ccm Wasser, damit die Baumwolle vollständig von der Flüssigkeit bedeckt ist	3,21,
Ausführung wie bei der K.Z.	4,63.

Um vergleichbare Werte zu bekommen, wurden sämtliche Bestimmungen nach derselben Methode ausgeführt und die Ausführung von Bernheimer gewählt.

10 ccm Kupfersulfatlösung (25 g im Liter) wurden auf 250 ccm verdünnt und 24 Stunden lang in der Kälte auf 3—4 g geraspelte Cellulose einwirken gelassen. Dann wurde abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis im Waschwasser kein Kupfer mehr nachzuweisen war und die zurückgebliebene Kupfermenge in üblicher Weise bestimmt.

Tabelle Nr. 7 enthält die Werte dieser Bestimmung. Man erkennt hier wieder den großen Unterschied zwischen reiner Baumwollcellulose und Holzzellstoffen und beim Nitrierpapier den Einfluß der Reinigung, also eine Bestätigung der oben erwähnten Feststellungen Bernheimers.

---

[1]) Ztschr. f. ang. Chemie 1912, S 2520.
[2]) a. a. O.

Tabelle Nr. 7.

Resultate der Bestimmung der Kupfersulfatzahl (K.S.Z.).

Nr.	Einwage lufttrocken	Proz. H_2O	Gramm absolut trocken	Gramm Cu elektrolytisch abgeschieden	K.S.Z.	Differenz	K.S.Z. im Mittel
I	3,0750	6,71	2,869	0,0029	0.10	0,04	0,08
	3,3210		3,098	0,0018	0.06		
II	3,9770	9,86	3,585	0,0046	0.13	0.06	0.16
	4,4125		3,978	0,0074	0,19		
III	2.2283	9,63	2,014	0.0058	0,29	0,00	0,29
	2,4348		2,200	0,0063	0,29		
IV	1,0178	8,88	0.927	0,0026	0,28	0,01	0,28
	1.9390	9,21	1,760	0,0051	0.29		
V	4,0225	11,53	3,559	0,0064	0,18	0.02	0,19
	4,8635		4,303	0,0086	0.20		
VI	2,6685	10,89	2,378	0.0030	0,13	0,03	0,15
	3,0130		2,685	0,0044	0.16		
VII	2,4215	7.88	2,230	0,0159	0,71	0,04	0.73
	2,4700		2,276	0,0171	0,75		
VIII	2,4390	8,19	2,240	0,0112	0,50	0,03	0,51
	2,3742		2,180	0,0115	0,53		
IX	2,8790	8,02	2,648	0,0106	0,40	0,02	0.39
	3,0138		2,772	0,0106	0.38		
X	3,6072	7,20	3,348	0,0015	0,045	0,006	0,048
	4,6388		4,305	0,0022	0,051		
XI	4.4603	7,21	4,139	0,0021	0,051	0,008	0,047
	3,7997		3,526	0,0015	0.043		

G. Holzgummigehalt.

Unter Holzgummi der Zellstoffe versteht man die Substanzen, die sich mit Natronlauge ausziehen und durch Neutralisation bezw. durch Ansäuern mit Salzsäure ausfällen lassen. Man erhält so neutrale bezw. saure Gummizahlen.

Das Fällungsprodukt ist keine einheitliche Substanz, es enthält nach Piest[1]) neben geringen Men-

[1]) Ztschr. f. ang. Chemie 1912, S. 2520.

gen Fettsäuren, Xylan ($C_5 H_8 O_4$), — ein Pentosan, welches durch Aufnahme von Wasser in Pentose übergeht und beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Xylose ($C_5 H_{10} O_5$), oder den nicht vergährbaren Holzzucker liefert —, zerstörte Hydro- und Oxycellulosen, Verunreinigungen wie Pektinstoffe und alkalilösliche Cellulose. Robinoff[1]) hat außerdem 50 % Kochsalz nachgewiesen; er hält es für richtiger, mit „Gummi" diejenigen Stoffe zu bezeichnen, welche nur mit Alkohol fällbar sind, wie das Thomsohn[2]) getan hat. Piest[3]), welcher die sauren Gummizahlen bestimmte, macht darauf aufmerksam, daß eine niedrige Holzgummizahl die Verwendung überschüssiger Natronlauge bei der Verarbeitung der Nitrierbaumwollen vermuten lasse. Denn durch das Alkali wurden Baumwollwachs verseift, Xylan und β-Oxycellulose in Lösung übergeführt.

Ausführung der Bestimmung:

15 g Cellulose wurden mit 300 ccm einer genau 5 %igen Natronlauge übergossen und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde abgesaugt und 100 ccm des klaren Filtrates mit 200 ccm Alkohol von 92,5 Gew.-% vermischt. Zu dieser Mischung wurden nach Zusatz eines Tropfens Phenolphtalein 9,5 ccm konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und soviel Normalsalzsäure zugegeben, bis die Rotfärbung eben verschwunden war. Die Flüssigkeit blieb nun 24 Stunden im geschlossenen Gefäße stehen. Dann wurde der Niederschlag auf einem mit Asbest beschickten Goochtiegel, welcher in einem gut szchließenden Wägeglase nach dem Trocknen bei 105 Grad gewogen war, gesammelt, zuerst mit Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen, bei 105 Grad bis zur Gewichtskonstanz (2 Stunden) getrocknet und gewogen. Werden nach dem Neutralisieren noch 5 ccm. Normalsäure zugegeben, so erhält man nach dem Ab-

---

[1]) a. a. O.

[2]) Journal für praktische Chemie 1879, S. 146.

[3]) Ztschr. f. ang. Chemie 1912, S. 2520.

sitzen und Filtrieren andere Werte, die sauren Gummizahlen, die nach den Untersuchungen von Schulz[1]) 0,5—1,5 % niedriger sind.

Bei einigen Cellulosen wurden 1—2 g Substanz mit 200 ccm 5 %iger Natronlauge 24 Stunden in der Kälte behandelt, abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Diese Rückstände sind bei den Sulfitstoffen höher als die Schwefelnatriumzahlen, auf die später noch eingegangen wird, bei den Natronstoffen hingegen niedriger; bei der Baumwolle findet eine Gewichtszunahme statt, die ihre Erklärung in der Bildung von Natroncellulose findet, auf die Mercer[2]) zuerst aufmerksam gemacht hat Werden Rückstand + Holzgummi von 100 abgezogen, so ergibt sich ein Rest, den man auch $\gamma =$ Cellulose bezeichnet hat, im Gegensatz zu $\alpha =$ (Rückstand mit NaOH) und $\beta =$ Cellulose (Fällung mit C_2H_5OH und HCl).

Robinoff[3]) erhielt bei seinen reinen Cellulosen mit Alkohol und Salzsäure keine Fällung. Er behandelt daher seine Stoffe mit Schwefelnatrium. Einige der vorliegenden Ausgangsmaterialien wurden daher auch nach dieser Methode untersucht, indem 1—2 g mit 200 ccm Wasser, in dem 50 g Na_2S gelöst waren, 1/4 Stunde gekocht wurden. Diese Schwefelnatriumzahlen finden sich auch in Tabelle Nr. 8.

Man sieht, daß die Sulfitcellulosen bedeutend mehr von Na_2S angegriffen werden, als die Natronstoffe; die Einwirkung auf die Laubholz- Aspen- und Ritter-Kellner-Cellulose ist besonders stark. Man muß das berücksichtigen, wenn man die Daten der Bestimmung der unnitrierten Wolle in Nitrocellulosen, wie sie im zweiten Teil dieser Arbeit beschrieben werden wird, richtig bewerten will. Bei dieser Bestimmung wird angenommen, daß Nitrocellulose von kochendem Schwefelnatrium gelöst, Cellulose aber nicht angegriffen wird; für reine Baumwollcellulose trifft dies ja auch zu, für Holzcellulose nicht, insbesondere wird Aspencellulose sehr stark angegriffen.

---

[1]) Schulz, Dissertation, Darmstadt. S. 80.

[2]) Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 41 u. 46.

[3]) a. a. O.

Tabelle Nr. 8.

Resultate der Bestimmung des Holzgummigehaltes, sowie des Rückstandes beim Behandeln der Zellulose mit Natronlauge und Schwefelnatrium.

Nr.	Einwage lufttrocken	Proz. H_2O	Gramm absolut trocken	Gramm Holzgummi	Proz. Holzgummi	Rückstand beim Behandeln mit Na(OH)	Rest 100-(Holzgummi + Rückstand)	Rückstand beim Behandeln mit Na_2S
I	15	5,87	14,12	0,2145	1,5[1])	96,3	2,2	95.4
II	15	7,11	13,93	1,112	8,0	88,6	3,4	79,9
III	15	8,96	13,66	0,7392	5,4	84,7	9,9	83,5
IV	15	8,88	13,67	0,6162	4,5	90,6	4,9	86,6
V	15	9,49	13,57	0,6810	5,0	86,7	8,3	—
VI	15	7,68	13,85	0,8997	6,5	88,1	5,4	78,5
VII	15	8,75	13,69	0,6697	4,9	—	—	96,7
VIII	15	10,97	13,35	0,6945	5,2	93,7	1,1	97.3
IX	15	9,98	13,50	0,8016	5,9	—	—	93.8
X	15	7,20	13,92	0,0477	0,34	100,6	nicht vorhanden	99.7
XI	15	7,21	13,92	0,0618	0,44	101,1		99.5

[1]) saure Gummizahl = 0,86

H. Durch Aether und Alkohol extrahierbare Stoffe.

Nitrierbaumwolle soll nach Kast[1]) bei vierstündigem Ausziehen mit Aether im Soxhletapparat nur einen Fettgehalt von max. 0,9 % haben. Das hat verschiedene Gründe: einmal erschweren die fett- und wachsartigen Bestandteile die Benetzung und Durchdringung der Fasern mit Säure; dann gibt ein Teil der durch Aether ausziehbaren Stoffe infolge Oxydation durch Salpetersäure leicht Veranlassung zu Nebenreaktionen, welchen unnötigen Salpetersäureverbrauch und lokale Erhitzung veranlassen können und endlich bilden sich aus dem erwähnten Anlaß oder infolge Nitrierung

[1]) Kast, „Anleitung", S. 918.

Produkte, welche für die Beständigkeit der Nitrozellulose nachteilig sind.

Die Schädlichkeit solcher Stoffe erwähnt schon Abel[2]). Er sagt: Die Nitrozellulosen scheinen von größeren oder geringeren Mengen von bisher noch wenig untersuchten fremden Nitrierungsprodukten begleitet. Die nach seinem Verfahren hergestellte komprimierte Schießbaumwolle enthalte 1 % aus Fett und Harz der Baumwolle entstandenen Stoffe. Die Erfahrung habe gezeigt, daß es insbesondere die durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die fetten und harzigen Verunreinigungen des Rohmaterials entstandenen Stoffe seien, welche sich vorwiegend gern zersetzen, und es sei anzunehmen, daß die ersten zu beobachtenden Zersetzungsspuren gerade von solchen Verunreinigungen herrührten. Sei nun die Menge derselben eine verhältnismäßig geringe, bezw. der Explosivstoff gegen Zersetzungsimpulse relativ widerstandsfähig, so könne die durch die Zersetzung jener Verunreinigungen angeregte Molekularbewegung unter sonst passenden Umständen geradezu ungenügend sein, um dem Hauptbestandteil des fraglichen Präparates zur Zersetzung als Initialimpuls zu dienen. Die beobachteten Zersetzungssymptome beschränkten sich dann auf Spuren, nach deren Auftreten ein Weitergreifen der Zersetzung entweder durch sehr lange Zeit gar nicht mehr zu konstatieren sei, oder unter den gegebenen Umständen überhaupt nicht stattfinde.

Die Beseitigung solcher Verunreinigungen ist daher notwendig und geschieht durch eine alkalische Kochung mit 1—2 %iger Aetznatronlösung oder auch Sodalösung unter Druck. Hierbei werden Fette, Harz und Wachs mehr oder weniger verseift, gehen teilweise in Lösung und werden durch Auswaschen mit heißem Wasser entfernt; die Baumwolle wird dann mit verdünnter Chlorkalklösung gebleicht, mit sehr verdünnter Natronlauge behandelt, mit verdünnten Säuren und zuletzt mit Wasser gewaschen. Dieses Auswaschen muß sehr sorgfältig geschehen, da zurückbleibende Säurespuren beim Lagern Hydrocellulose bilden würden;

---

[2]) Wagners Jahresberichte 1879, S. 400.

ihre Bildung ist abhängig von der Zeit, der Feuchtigkeit und der Temperatur des Raumes, in dem die Wolle lagert. Da Hydrocellulose eine geringere Festigkeit hat, so wird solche Wolle stäuben.

Zur Entfernung der Fettstoffe empfiehlt Erban[1]), die Nitrierbaumwolle vor der alkalischen Kochung mit einer lauwarmen verdünnten sogenannten Tetrapollösung, die aus Monopolseife und Tetrachlorkohlenstoff besteht und sich in jedem Verhältnis, auch mit hartem Wasser mischen läßt, einzuweichen oder direkt zur Kochlauge Tetrapol zuzugeben.

Piest[2]) bestimmte außer dem Aetherextrakt auch noch den von Benzol, Petroläther und Alkohol und stellte in letzterem die Jod- und Verseifungszahl fest. Er fand, daß das in normal vorbereiteter Baumwolle enthaltene Baumwollwachs etwa zur Hälfte in absolutem Alkohol und etwa zu je 1/4 in Aether und Tetrachlorkohlenstoff löslich sei, und daß es in bezug auf Schmelzpunkt, Verseifungszahl und Jodzahl dem Japanwachs nahe komme.

Ausführung der Bestimmung:

Die vorliegenden Ausgangsmaterialien wurden einmal mit Aether und dann mit Alkohol extrahiert, und zwar in zwei gesonderten Proben. Die Ausführung erfolgte verschieden: einmal in einem großen Soxhletapparat und später, da solch große Apparate sehr zerbrechlich sind, in einem Rundkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler.[3]). Eine sechsstündige Behandlung mit den Solventien war vollkommen ausreichend, um das in Holzzellstoffen vorkommende Harz-Fettgemisch zu lösen. Tabelle Nr. 9 enthält die Resultate der Bestimmung.

1. Stickstoffgehalt:

Rohbaumwollen enthalten nach Schwalbe einen Stickstoffgehalt von durchschnittlich 0,3 % [4]); beim Bleichen soll dieser Gehalt auf 0,05 % zurückgehen, da

---

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 1906, S. 433.

[2]) Ueber Baumwollwachs. Ztschr. f. ang. Chemie 1912, S. 396.

[3]) Siehe auch Chem. Zt. 1914, Nr. 75, S. 802. Extraktionsvorrichtung nach Freund.

[4]) Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 35.

hierdurch, vor allem durch das Kochen mit Alkalien der Protoplasmainhalt der Zellen, welcher als der Träger des Stickstoffgehaltes anzusehen sei, ausgelaugt werde. Etwa vorhandene Eiweißstoffe mußten sich daher bei der Untersuchung durch einen höheren Stickstoffgehalt hervorheben. Schindler[1]) beobachtete, daß durch die Behandlung ägyptischer Baumwolle mit Alkalien der Gehalt an Eiweißstoffen und der damit in Beziehung stehende Stickstoffgehalt verringert wird. Während die rohe Baumwolle einen N-Gehalt von 0,256 % aufwiesen, war dieser nach achtstündigem Kochen mit Natronlauge von 1,5 Grad Bé auf 0,066 % heruntergegangen.

Tabelle Nr. 9.

Resultate der Bestimmung der durch Aether und Alkohol extrahierbaren Stoffe (Fette, Harz und Wachs).

Nr.	Einwage lufttrocken	Feuchtigkeit in Proz.	Gramm absolut trocken	Gramm Extrakt	Prozent Extrakt
	a) Aether-Extraktion:				
I	50	5,87	46,06	0.0738	0,16
II	50	8,0	46,00	0,2724	0,59
III	100	14,67	85,33	0,5556	0,65
IV	100	14,24	85,76	0.7433	0,87
V	100	13,56	86.44	0,5638	0,65
VI	100	12,32	87,68	0,6972	0,80
VII	100	8,75	91,25	0,2926	0,33
VIII	100	10,97	89,03	0,1714	0,19
IX	100	9.98	90,02	0,0866	0,096
X	50	7.2	46,40	0,0612	0,13
XI	50	7.21	46,40	0,0652	0,14
	b) Alkohol-Extraktion:				
I	50	5,87	46,06	0,1625	0,35
II	50	8,0	46,00	0,3481	0,76
III	50	5,45	47,27	0,4297	0,91
VI	50	7,89	46.05	0,3769	0.82
VIII	50	9,76	45,12	0.1322	0.29
X	50	7,2	46,40	0,1244	0,27
XI	50	7,21	46,00	0,0935	0,20

[1]) Robinoff, Ueber die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollzellulose. Dissertation. Darmstadt 1912, S. 28.

Ausführung der Bestimmung:

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes erfolgte nach der Methode Kjeldahl. 5—6 g Cellulose wurden in einen Kjeldahlkolben mit 30 ccm rauchender und 20 ccm 95/96%iger Schwefelsäure übergossen, 0,25 g Quecksilber und 2—3 g Kaliumsulfat zugegeben, erst über kleiner und dann über starker Flamme solange erhitzt, bis die Flüssigkeit hell wurde, wozu etwa 5—6 Stunden erforderlich waren. Zum Abmessen des Quecksilbers wurde eine Glasröhre U-förmig gebogen, der eine Schenkel in eine Kapillare ausgezogen und nach unten gebogen. 10 Tropfen Quecksilber aus solch feiner Kapillare wogen 0,25 g.

Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Kjeldahlkolbens in einen Rundkolben von 1 Liter Inhalt gespült und mit stickstofffreier Natronlauge[1]) neutralisiert. Nach Zusatz von 0,3 Na_2S und 30 ccm Natronlauge im Ueberschuß wurden Zinkspäne hinzugegeben und 45 Minuten in vorgelegte $^1/_5$ normal Schwefelsäure destilliert. Die überschüssige Schwefelsäure wurde, wie üblich, mit $^1/_5$ normal Natronlauge zurücknitriert (Indikator Methylorange).

Die erhaltenen Daten (siehe Tabelle Nr. 10) zeigen nichts besonderes, sie bewegen sich in den Grenzen, welche auch durch die Untersuchungen von anderer Seite ermittelt wurden. Auffällig ist allerdings der höhere Stickstoffgehalt im Nitrierpapier. Es lag daher die Vermutung nahe, daß die Reinigung dieses Stoffes nach einem Schwalbeschen Patent[2]) mit salpeteriger Säure erfolgt war, und daß nach dem Waschen eine Spur Säure zurückgeblieben war. Es wurden daher 100 g dieses Nitrierpapieres mit Wasser extrahiert, unter Zusatz von Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbade eingedampft, filtriert, und nach Zusatz von Schwefelsäure die Hälfte abdestilliert; das Destillat wurde, wie im zweiten Teil der Arbeit näher beschrieben wird, mit Jodzinkstärkelösung und Diphenylaminschwefelsäure auf Oxydationsstufen des Stickstoffs untersucht: in beiden Fällen trat schwache Blaufärbung auf. Die Vermutung hat sich somit bestätigt.

---

[1]) 330 g pro Liter. [2]) D. R. P. 220645.

Tabelle Nr. 10.
Resultate der Stickstoffbestimmung.

Nr.	Einwage luft-trocken	Proz. H_2O	Gr. absolut trock.	ccm $^1/_5$ n. H_2SO_4	Gramm Stick-stoff	Proz. Stick-stoff	Differenz	Proz Stick-stoff i. Mittel
I	5,616	5,87	5,289	1,18	0,003 242	0,061	0,002	0,062
	5,659		5,329	1,23	0,003 380	0,063		
II	5,941	7,11	5,518	0,61	0,001 676	0,030	0,002	0,029
	6,089		5,656	0,59	0,001 612	0,028		
III	5,893	8,96	5,365	0,68	0,001 869	0,035	0,014	0,042
	5,668		5,160	0,93	0,002 555	0,049		
IV	5,666	8,88	5,162	1,00	0,002 748	0,053	0,009	0,048
	5,792		5,277	0,84	0,002 308	0,044		
V	6,273	9,49	5,678	0,67	0,001 841	0,032	0,004	0,030
	6,221		5,631	0,58	0,001 594	0 028		
VI	5,895	7,68	5,442	0,65	0,001 786	0,033	0,003	0,031
	5,812		5,366	0,59	0,001 621	0,030		
VII	5,693	8,75	5,195	0,77	0,002 116	0,041	0,002	0,042
	6,380		5,822	0,90	0,002 473	0,043		
VIII	5,585	10,97	4,972	0,56	0,001 539	0,031	0,002	0,032
	6,024		5,363	0,65	0,001 786	0,033		
IX	5,497	9,98	4,948	0,65	0,001 786	0,036	0,002	0,037
	5,646		5,082	0,70	0,001 924	0,038		
X	5,364	7,20	4,978	0,63	0,001 731	0,035	0,001	0,033
	6,377		5,918	0,69	0,001 869	0,032		
XI	7,179	7,21	6,661	0,75	0,002 061	0,031	0,000	0,031
	6.433		5,969	0,68	0,001 869	0.031		

K. Furfurol = resp. Pentosangehalt:

Die aus den fünfwertigen Alkoholen $C_5 H_{12} O_5$ zunächst sich ableitenden Aldehydalkohole

$$CH_2(OH) \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CHO = C_5H_{10}O_5$$

heißen Pentosen und sind wahre Zuckerkörper; sie reduzieren Fehlingsche Lösung und liefern beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Furfurol:

$$C_5H_{10}O_5 - 3\,H_2O = C_5H_4O_2$$

eine Eigenschaft, die zu ihrer quantitativen Bestimmung dient. Die Pentosen finden sich in der Natur als

solche nicht vor, sondern entstehen durch Hydrolyse aus komplizierteren Verbindungen, den Pentosanen.

Es ist einleuchtend, daß solche Zuckerarten in einem Ausgangsmaterial für Nitrocellulosen recht unerwünschte Verunreinigungen sind. H. Will und F. Lenze haben solche Kohlenhydrate nitriert und die erhaltenen Ester untersucht[1]). Sie fanden, daß dieselben im allgemeinen in Aceton, Eisessig und siedendem Alkohol löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich sind. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wurden sie unter Abspaltung von Stickoxyden allmählich zersetzt; Alkalien zersetzten die Ester leichter unter Bildung von stickstoffärmeren und stickstoffreien Produkten. Sie reduzierten leicht Fehlingsche Lösung in der Wärme, zersetzten sich unter Aufschäumen und Entwicklung gelber Dämpfe beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen; sie zersetzten sich ferner bei andauerndem Erwärmnn auf 50 Grad, sowie beim Lagern am Sonnenlicht. Diese Salpetersäureester sind also recht unstabile Produkte, die, wenn sie nicht durch den Stabilisierungsprozeß — der im zweiten Teil der Arbeit zu erläutern ist — vollständig entfernt würden, die Lagerbeständigkeit der Nitrocellulosen ungünstig beeinflussen müßten. Wie sich später zeigte, konnte eine Schädlichkeit der Pentosanen in bezug auf Lagerbeständigkeit der Nitrocellulosen nicht bewiesen werden; ob sie nun bei der Nitrierung bereits oxydiert werden oder entstehende unstabile Ester beim späteren Kochen zerstört werden, so ist ihre Bestimmung doch gerechtfertigt, da sie einen höheren Salpetersäureverbrauch zur Folge haben müssen.

Ausführung der Bestimmung:

Zur quantitativen Bestimmung erhitzt man die zu untersuchende Substanz mit verdünnter Salzsäure, fällt das überdestillierende Furfurol mit Phloroglucin und rechnet ihre Mengen nach den Tabellen von Kröber[2]) auf Furfurol oder Pentosan um. Es ist aber zu bedenken, daß die Pentosanbestimmungsmethode keine

---

[1]) Ber. 1908, Bd. 31, S. 67. — Escales, Schießbaumwolle, S. 275.

[2]) Königs Handbuch über die Untersuchung landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe. 3. Auflage, S. 1002.

absolut genaue sein kann, und nur eine konventionelle Methode ist, welche aber augenblicklich durch keine andere ersetzt werden kann. Man muß berücksichtigen, daß, wenn auch die Pentosane die Stoffe sind, welche den größten Anteil des als Phloroglucid zu wägenden Furfurols liefern, doch neben ihnen noch andere Stoffe, z. B. Oxycellulosen, vorhanden sind, welche gleichfalls Furfurol liefern, und man muß ferner bedenken, daß neben den Pentosanen auch Methyl-Pentosane vorhanden sein können, aus denen bei der Salzsäuredestillation Methyl-Furfurol entsteht. Da Letzteres ebenfalls als Phloroglucid gefällt und gewogen wird, so kann hierdurch eine Unrichtigkeit hervorgerufen werden. Aus diesem Grunde vermeiden Croß und Bevan den Ausdruck „Pentosan“ und ziehen das Wort „Furforoïde“ vor. Tollens ist aber der Ansicht, daß man mit der obigen Einschränkung bei der Benennung „Pentosan“, welche sich eingebürgert hat, bleiben kann.[1])

Zur Ausführung der Bestimmung wurden 2—3 g Substanz mit 100 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06[2]) in einem zirka 300 ccm fassenden Rundkolben in einem Oelbade bei 160 Grad erhitzt.[3]) Nachdem jedesmal 30 ccm abdestilliert waren, wurden mit einer Hahnpipette neue 30 ccm derselben Salzsäure nachgefüllt. Es wurde solange destilliert, bis kein Furfurol mehr überging, was mit einer Lösung von essigsaurem Anilin festgestellt wurde. (Ein Tropfen hiervon auf Filtrierpapier mit dem Destillat zusammengebracht, darf keine Rotfärbung mehr zeigen.) Wenn 270 ccm übergegangen waren, war das immer der Fall und es wurde daher, um gut vergleichbare Werte zu bekommen, bei allen Bestimmungen 270 ccm abdestilliert.

Zur Fällung des Furfurols wurden 5 g Phlorogluzin in einem Liter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,06) gelöst, von dieser Lösung 50 ccm, also mehr als zur Fäl-

---

[1]) E. Kröber und C. Rimbach, Ueber die Bestimmung von Pentosen und Pentosanen mittelst Salzsäure-Destillation. Ztschr. f. ang. Chemie 1902, S. 478.

[2]) Siehe Anhang.

[3]) Das Einsetzen des Kölbchens in das Oelbad darf nur erfolgen, wenn die Temperatur von 160⁰ erreicht ist.

lung notwendig ist, zugegeben und mit der verdünnten Salzsäure auf 400 ccm aufgefüllt.

Man ließ nun bisher 12—14 Stunden stehen und filtrierte dann erst den Niederschlag ab. Nach den Untersuchungen von Böddener[4]) arbeitet man aber rascher, wenn man auf 85 Grad anwärmt, denn man kann dann schon nach 2 Stunden abfiltrieren.

Der Niederschlag wurde in einem Goochtiegel mit Asbesteinlage gesammelt und mit 150 ccm heißem Wasser nachgewaschen, wobei darauf zu achten ist, daß er nicht trocken wird. Dann wurde 3 Stunden bei 95 Grad getrocknet und gewogen.

$$(\text{Phloroglucid} + 0{,}001) \times 0{,}571 = \text{Furfurol}.$$

Die Umrechnung auf Pentosan erfolgte nach den Tabellen von Kröber. Die Resultate der Bestimmung sind in Tabelle Nr. 11 zusammengestellt.

L. Cellulosegehalt.

Für die Bestimmung des Cellulosegehaltes sind im Laufe der Jahre eine große Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden, die natürlich von verschiedenen Seiten einer Kritik unterzogen wurden. Man entnimmt hieraus, daß eine Universalmethode nicht gefunden werden kann und daß man sich mit konventionellen Methoden begnügen muß.[1]) Für Cellulosebestimmung in nicht aufgeschlossenen Hölzern ist wohl die Chlorierungsmethode nach Croß und Bevan in der neueren Modifikation von Sieber und Walter die gebräuchlichste; für Zellstoffe wird die Glyzerin-Essigsäure-Methode nach Johnsen[2]) empfohlen. Das Wesen dieser Methode besteht darin, daß zunächst durch Erhitzen des Zellstoffs mit Glyzerinmonazetin die Pentosane (wenigstens zum Teil) herausgelöst werden; sodann wird das Lignin mit Hilfe von salpetriger Säure entfernt, dieselbe vermag gleichzeitig zu hydrolysieren und zu oxydieren, ihre Wirkung ist eine bessere und mildere als die von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak, mit denen nach der Königschen Methode

---

[1]) Schwalbe, Chemie der Cellulose 1911, S. 613.
[2]) a. a. O.
[4]) Böddener u. Tollens, Journal f. Landwirtschaft 1910, S. 32.

Tabelle Nr. 11.
Resultate der Bestimmung des Furfurol- resp. Pentosan-Gehaltes.

Nr.	Einwage luft-trocken	Proz. H^2O	Gramm absolut trocken	Gramm Phloro-gluzid	Proz. Furfurol	Differenz	Proz. Furfurol im Mittel	umgerechnet auf Pentosan
I	4,1505 3,5960	6,69	3,873 3,356	0,0644 0,0528	0,96 0,92	0,04	0,94	1,60
II	3,1846 2,8450	7,11	2,9[illegible]7 2,642	0,1951 0,1725	3,78 3,75	0,03	3,76	6,43
	2,5405 2,4292	8,96	2,313 2,212	0,1034 0,0968	2,57 2,52	0,05	2,54	4,36
IV	2,3474 2,6162	8,88	2,139 2,390	0,0976 0,1164	2,63 2,80	0,17	2,71	4,66
V	2,9430 3,0350	9,49	2,663 2,747	0,0934 0,1033	2,02 2,16	0,14	2,09	3,59
VI	2,9844 3,0086	7,68	2,755 2,777	0,0916 0,0974	1,92 2,02	0,10	1,97	2,32
VII	3,0789 2,7600	8,75	2.809 2,518	0,1788 0,1684	3,66 3,84	0,18	3,75	6,43
VIII	2,9690 2,7812	10,97	2,643 2,476	0,1621 0,1467	3,52 3,41	0,11	3,46	5,94
IX	2,8164 3,3454	9,98	2,535 3,011	0,2005 0,2298	4,54 4,38	0,16	4,46	7,64
X	2,8434 3,4170	7,20	2,639 3,171	0,0138 0,0274	0.32 0,51	0,19	0,42	0,72
XI	3,1786 3,5188	7.21	2,949 3,265	0,0273 0,0353	0,55 0,62	0,07	0,55	0,94

das Lignin wegoxydiert wird. Zum Schluß werden die noch zurückgebliebenen Nichtzellulosebestandteile mit einer schwachen Kaliumpermanganatlösung entfernt.

Ausführung der Bestimmung:

Zirka 2 g lufttrockene Cellulose wurden in einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt, der mit Korkstopfen und Steigerohr versehen war, mit 80 ccm Glyzerin-Essigsäure, bestehend aus 60 Gewichtsteilen Eisessig und 93,5 Gewichtsteilen Glyzerin, übergossen und 2 Stunden lang

im Oelbade bei 135 Grad erhitzt. Dann wurde auf einer 7 cm Durchmesser Nutsche mit gehärtetem Filter abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Fasern wurden nun in eine 200 ccm Pulverflasche gebracht, wobei die letzten Fasern mit 50 ccm Wasser vom Filter abgespritzt wurden. Nach Zusatz von 25 ccm Natriumnitritlösung (29,3 g $NaNO_2$ in 1000 ccm) und 25 ccm Schwefelsäure (20,8 g H_2SO_4 in 1000 ccm) wurde die Flasche verschlossen und 1/2 Stunde auf dem Schüttelwerk durchgeschüttelt. Die salpetrige Säure wurde dann abgesaugt, die Substanz mit 250 ccm Wasser in eine Porzellanschale gebracht und mit 1/10 norm. Natronlauge bis zur Neutralisation versetzt. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurden die Fasern auf der Nutsche mit heißem Wasser gewaschen. Endlich wurde mit 0,1 %. Kaliumpermanganatlösung 1/4 Stunde in der Kälte gebleicht, mit einer 2 %igen Bisulfitlösung entfärbt und der Rückstand in einem vorher bei 105 Grad getrockneten und gewo-

Tabelle Nr. 12.
Resultate der Bestimmung des Cellulosegehaltes.

Nr.	Ausgangsmaterial	Einwage lufttrock.	Proz. H_2O	Gr. absolut trock.	Gramm Cellulose	Proz. Cellulose	Differenz	Cellulose Proz. i. M.
I	Nitrierpapier	2,8064 2,4730	6,71	2,618 2,307	2,5423 2,2429	97,11 97,22	0,11	97,16
II	Aspe	2,7353 2,7259	10,27	2,454 2,446	2,3032 2,2908	93,83 93,66	0,17	93,74
III	Mitscherlich	2,4030 2,7016	9,63 9,97	2,171 2,432	2,0250 2,2622	93,25 93,01	0,24	93,13
VI	Ritter-Kellner	2,2087 2,1312	7,68	2,039 1,967	1,8616 1,8025	91,30 91,61	0,31	91,45
VIII	Natronstoff	2,4318 2,3516	8,60	2,223 2,150	2,1126 2,0494	95,05 95,35	0,30	95,20
X	Baumwolle	2,4756 2,1820	7,2	2,297 2,025	2,2372 1,9766	97,38 97,62	0,24	97,50
XI	Baumwolle	2,7580 2,1664	7,21	2,559 2,010	2,5378 1,9950	99,17 99,24	0,07	99,20

genen Goochtiegel abgesaugt, erst mit kaltem und dann mit heißem Wasser ausgewaschen; zum Schluß wurde 3 Stunden bei 105 Grad getrocknet.

Die Resultate der Bestimmung finden sich in Tabelle Nr. 12.

M. Methylzahl (Ligningehalt).

Für die Erkennung des Verholzungsgrades (Ligningehalt) existieren zahlreiche Farbenreaktionen, von denen die Prüfung mit Phloroglucinsalzsäure wohl die bekannteste ist. Sie wird vielfach in der Weise ausgeführt, daß das zu prüfende Material im Holländer aufgeschlagen, aus dem Stoffbrei ein Papierblatt geformt und dieses mit der Phloroglucinlösung (1 g Phloroglucin in 50 ccm Alkohol + 25 ccm konzentrierte Salzsäure) übergossen wird. Das Papierblatt wird bei größerem Ligningehalt sofort rot und zeigt bei geringerem Gehalt in einer Viertelstunde mehr oder weniger rote Sprenkelchen. Diese Reaktion ist aber nicht absolut einwandfrei und bleibt bei manchen noch stark verholzten Materialien, wie z. B. schwach angebleichten Jutefasern, aus.[1])

Zur quantitativen Bestimmung des Ligningehaltes ist eine ganze Anzahl von Methoden vorgeschlagen worden, auf die im einzelnen hier nicht näher eingegangen werden soll.

Zur Untersuchung der vorliegenden Ausgangsmaterialien auf den Verholzungsgrad wurde die „Methylzahl"-Methode nach Benedikt und Bamberger[2]) gewählt, da sie als schärfste derzeit bekannte Methode zur quantitativen Ligninbestimmung in Zellstoffen angesprochen werden muß. Es ist hierbei aber zu berücksichtigen, daß die Konstitution des Lignins nicht bekannt ist; man weiß wohl, daß es die Methoxylgruppe — CH_3O — enthält; da aber die Cellulosen auch geringe Mengen von Pektin enthalten können, das nach Ehrlich[3]) und von Fellenberg[4]) Methylalkohol bei

[1]) Schwalbe, Zur Kenntnis der Holzzellstoffe. Zeitschr. für ang. Ch. 1918, 31, S. 53.
[2]) Bamberger, Wiener Monatshefte 15, 1894, S. 509.
[3]) Felix Ehrlich, Chem Ztg. 41, S. 197—200 (1917).
[4]) v. Fellenberg, Chem. Centralblatt 1917 I, S. 1154.

der Hydrolyse abspaltet, so ist der gefundene Methylgehalt nicht ausschließlich dem Lignin zuzuschreiben.

Das Wesen der Methode ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu untersuchende Cellulose im Kohlensäurestrom mit Jodwasserstoffsäure erhitzt und das sich abspaltende Methyljodid in Jodsilber übergeführt wird:

1) $CH_3 \boxed{O \cdot R + H} J = CH_3 \cdot J + HOR.$

2)

	$AgNO_3$	Ag	NO_3	
+		J		CH_3
+			H	OH
=	$AgNO_3$	Ag J	HNO_3	$CH_3 \cdot OH$.

Zur Ausführung der Bestimmung wurde die von Stritar[1]) angegebene Apparatur gewählt. (Fig. 2.) I.. das Bamberger Kölbchen „a“ von 50 ccm Inhalt wurden ca. 0,3 genau gewogener, fein geraspelter Zellstoff, 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 und ein wenig roter Phosphor eingefüllt. Da nur 0,3 g Zellstoff für eine Bestimmung abgewogen werden können, so ist eine gute Durchschnittsprobe natürlich ausschlaggebend für brauchbare Zahlen. Während ein langsamer, durch Wasser ev. Natriumkarbonatlösung gewaschener Kohlensäurestrom — etwa 3 Blasen in der Sekunde — durch das seitliche Rohr geleitet wird, erwärmt man das Kölbchen in einem Oelbade auf 150/160°. Die abdestillierenden Jodmethyldämpfe gehen durch den Aufsatz (Waschapparat) „b“, welcher ¼ g in Wasser aufgeschlämmten roten Phosphor enthält, und gelangen in die Vorlagen „c“ und „d“, in welchen sich 45 ccm 4 % alkoholische Silbernitratlösung befindet. Die Lösung wird hergestellt durch Auflösen von Silbernitrat in Wasser und Verdünnen mit absolutem Alkohol im Verhältnis 2 g : 5 ccm : 45 ccm. Die Vorlage „d“ ist im allgemeinen bei der Untersuchung reiner Cellulosen nicht gerade notwendig, aber emp-

---

[1]) Zur Methoxyl- und Glyzerinbestimmung nach Zeisel und Fanto bezw. Stritar. Ztschr. f. analyt. Chemie 1903. 42. S. 579. Die unter Musterschutz gestellte Apparatur ist von der Firma Dr. Goeckel-Berlin, Luisenstr. 21, zu beziehen.

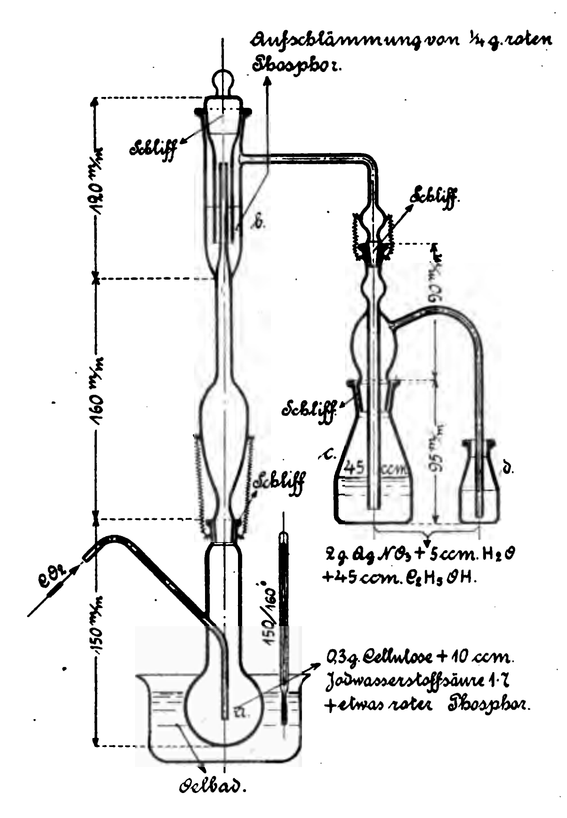


Fig. 2.

Apparatur nach Stritar zur Bestimmung der Methylzahl.

Maßstab 1 : 5.

fehlenswert, weil ihr Vorhandensein eine gewisse Beruhigung gewährt.

Die abdestillierenden Jodmethyldämpfe sind mit Jodwasserstoffsäure und Jod verunreinigt; diese werden der Hauptmenge nach kondensiert und fließen ins Siedekölbchen zurück, während kleinere Anteile dieser Stoffe von der dünnen Phosphoraufschlämmung im Waschgefäß vollständig zurückgehalten werden.

Ueber die Reinheit der Reagenzien ist folgendes zu sagen:

Die zu verwendende Jodwasserstoffsäure soll frei sein von Schwefelverbindungen und von Phosphoniumjodid und erzeuge bei einem blinden Versuche in der alkoholischen Silberlösung keine auf Zusatz von Wasser hervortretende Trübung. Hingegen ist die Bildung eines geringen braunen Anfluges an der Windung des Einleitungsrohres kaum zu vermeiden. Seine Menge überschreitet bei reinen Reagenzien niemals 0,5 mg. Er rührt, falls die Jodwasserstoffsäure richtig bereitet ist, von einer flüchtigen Verunreinigung des roten Phosphors her, welcher zur Reinigung des Joddampfes verwendet wird.

Bezüglich des Phosphors für das Waschgefäß ist Vorsicht geboten. Derselbe wird zweckmäßig mit Alkalilauge gekocht, dann mit Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol und Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Der Alkohol zur Herstellung der Silbernitratlösung muß frei von Aldehyden sein. Er wird daher durch mehrtägiges Stehenlassen oder rascher durch Erhitzen am Rückflußkühler mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd und darauf folgender Destillation gereinigt.

Einige Zeit nach dem Einsetzen des Siedekölbchens in das heiße Oelbad trübt sich die Flüssigkeit in der Vorlage „c", wird aber nach längerer oder kürzerer Zeit wieder klar, indem sich ein grauer Niederschlag absetzt, ein Zeichen dafür, daß die Reaktion beendigt ist. Tritt bei reineren Zellstoffen keine Trübung auf, so destilliert man vom Beginn des Siedens im Kölbchen an eine Stunde lang.

Das in die Vorlage hineinragende Eintauchrohr wird nach beendigter Destillation entfernt und die am unteren Ende abgeschiedene Menge Niederschlag in das Kölbchen gespült. Der ganze Niederschlag der Vorlagen wird in ein Becherglas gebracht, auf 500 ccm mit Wasser verdünnt und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf die Hälfte eingedampft. Hierbei wird die Doppelverbindung $AgNO_3 \cdot AgI$ zerlegt und der Niederschlag — Ag. J — setzt sich klar ab. Er

wird in einem mit Asbest beschickten Goochtiegel gesammelt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 120/130° getrocknet.

1 g Ag. J entspricht 0,06383 g CH_3. Somit ergibt sich die Methylzahl auf 1000 g trockenen und aschefreien Zellstoff aus der Formel

$$\text{Methylzahl} = \frac{0{,}063383 \cdot N \cdot 1000}{A}$$

worin bedeutet:

N = g Jodsilber
A = g angewandte Substanz (trocken und aschefrei).

Die erhaltenen Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle Nr. 13 zusammengestellt.

Zum Vergleich sei noch erwähnt, daß Holz (Fichte) die Methylzahl 22,5, Schilf 20,25 und Getreidestroh 16,7 ergaben.

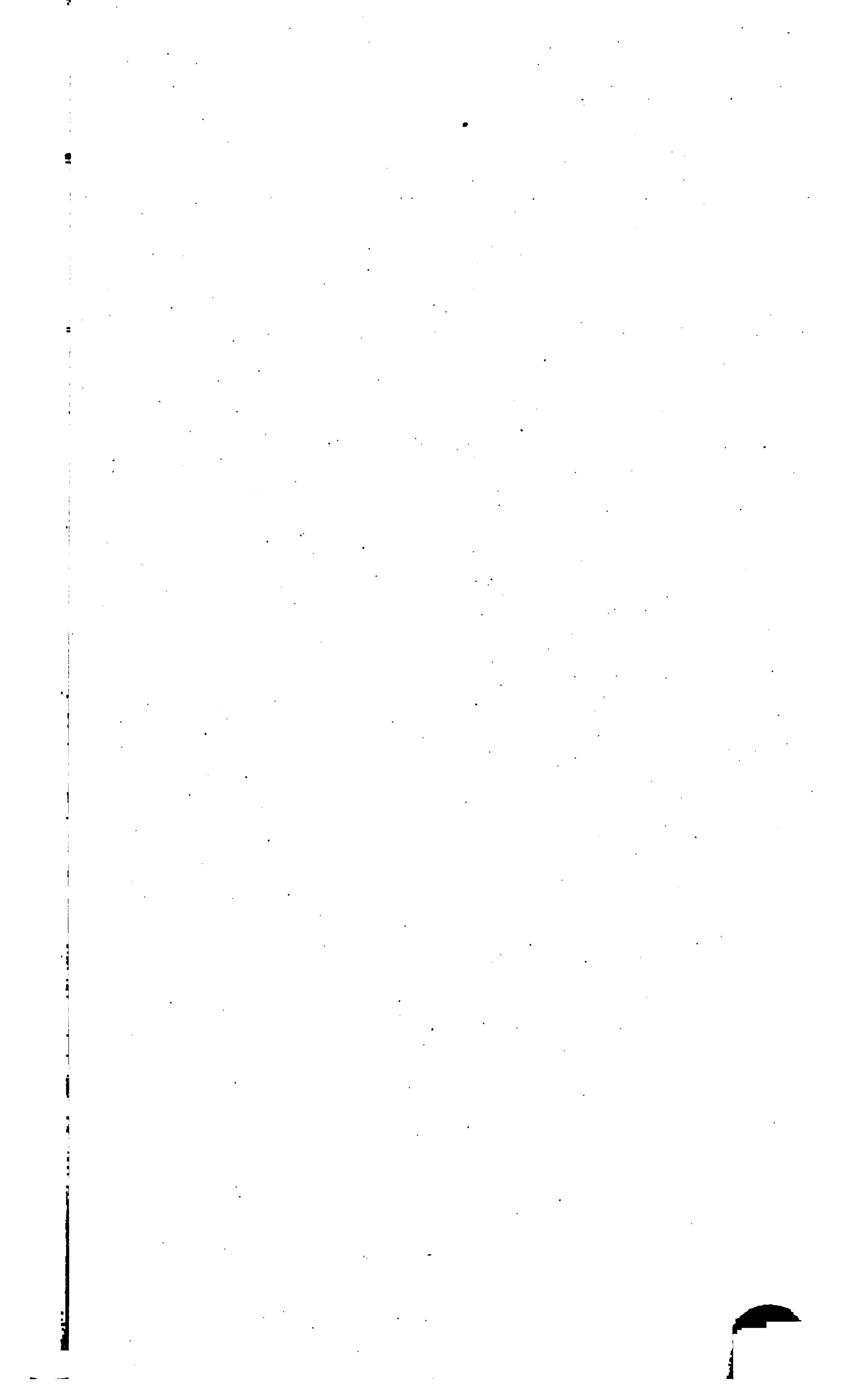
Die Methylzahl wird nach den Angaben von Benedikt und Bamberger auf aschefreie Substanz bezogen,

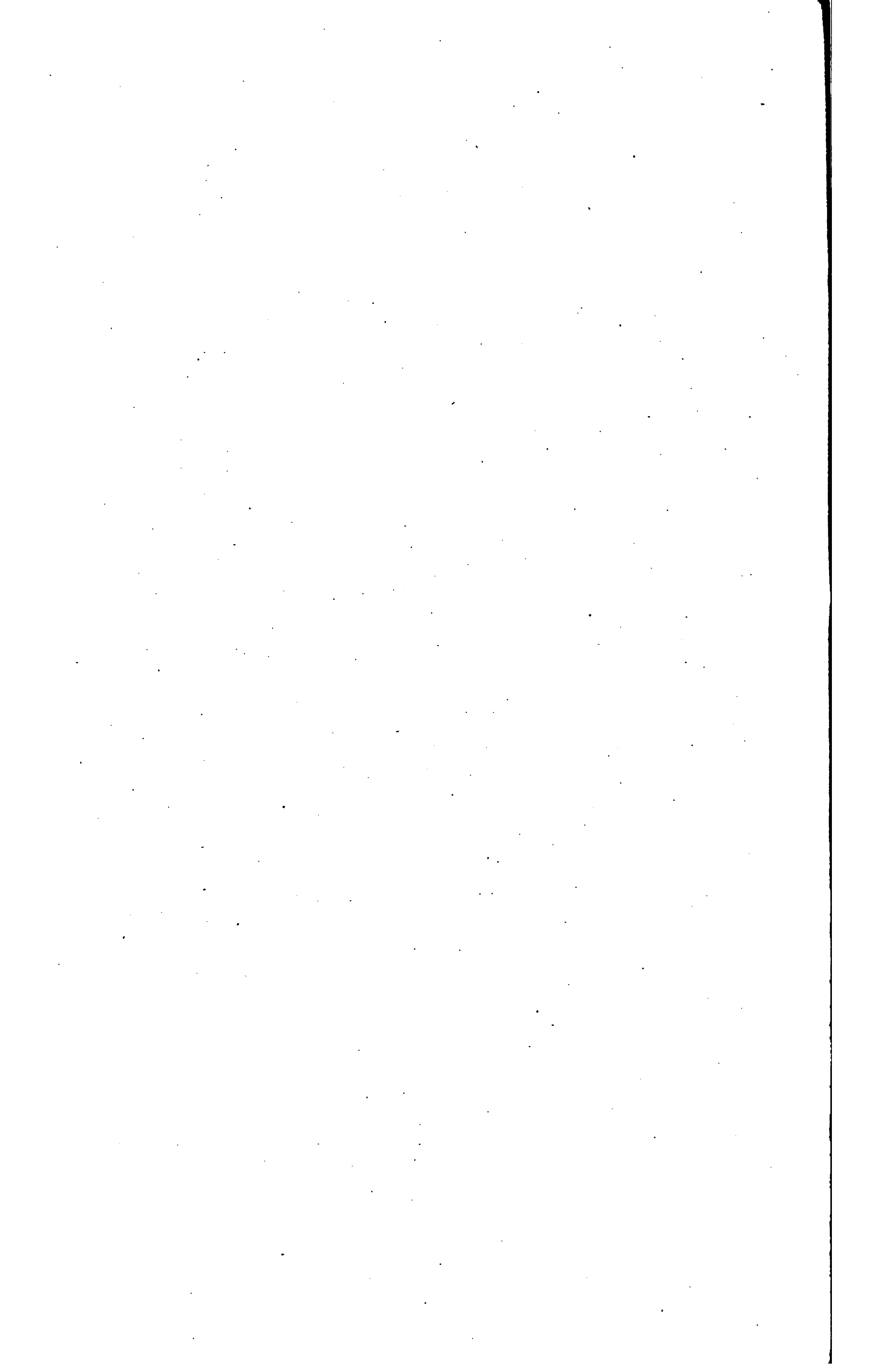
Tabelle Nr. 13.
Resultate der Bestimmung der Methylzahl.

Nr.	Bezeichnung des Stoffes	Einwage Gramm	Feuchtigkeit Proz.	Asche Proz.	Einwage trocken u. aschefrei	Gramm Ag. J.	Methylzahl ‰	Differenz	Methylz. ‰
I	Nitrierpapier	0,3023 0.3030	4,46	0,65	0,2868 0,2875	0,0142 0,0148	3,16 3,06	0.1[1])	3,10
II	Aspe „	0,3077 0,2015	5,75	0,45	0,2891 0,2833	0,0185 0,0175	4,08 3,94	0,14	4,01
	„ „	0,3020 0,3018	5,75	0,45	0,2838 0,2836	0,0180 0,0176	4,05 3,96	0,09	4,01
III	Mitscherlich	0,2950 0,2943	5,28	0,38	0,2782 0,2777	0,0190 0,0185	4,36 4.25	0,11	4,30
VI	Ritter-Kellner	0,3020 0,3008	5,43	0,35	0,2845 0,2834	0,0168 0,0155	3.77 3,49	0,28	3,63
VIII	Natronstoff	0,3010 0,3008	4,63	1,25	0,2831 0,2829	0,0199 0,0195	4,38 4,40	0,02	4,39
XI	Baumwolle	0,3013 0,3012	4,50	0,11	0,2874 0,2873	0,0093 0,0093	2,07 2,11	0,04	2,09

während es bei den anderen Konstanten üblich ist, sie auf völlig trockene Substanz zu beziehen. Wissenschaftlich einwandfrei wäre wohl auch hier das erstere Verfahren. Für das andere kann geltend gemacht werden, daß wir ja nicht wissen, ob die Asche nicht zum Molekül gehört.

In der Generaltabelle Nr. I sind bei den Zellstoffen mit hohem Aschegehalt die Konstanten versuchsweise auf trockene und aschefreie Substanz umgerechnet (eingeklammerte Zahlen). Wesentliche Aenderungen ergeben sich hierdurch nicht, mit Ausnahme bei den Rückstandbestimmungen mit Schwefelnatrium und Natronlauge.





II. Teil.

Herstellung und Stabilisierung der Nitrocellulosen.

A. Vorbehandlung der Cellulose zur Nitrierung.

Nachdem im ersten Teil der Arbeit die Untersuchung der Rohmaterialien eingehend beschrieben worden ist, soll im zweiten Teil auf die Nitrierung und die Stabilisierung der Nitrocellulosen näher eingegangen werden.

Die Baumwolle wird in Ballen geliefert, die unter hydraulischem Druck zusammengepreßt sind; diese müssen zunächst gelockert werden. Das geschieht entweder durch Handarbeit oder durch Maschinen (Oeffner, Schlag- und Reißmaschinen).[1]

Zur Nitrierung soll die Cellulose höchstens 1 % Feuchtigkeit haben; sie muß daher getrocknet werden. Das erfolgt auf verschiedene Weise. Die kontinuierlich wirkenden Apparate von B. Schilde in Hersfeld arbeiten nach dem Gegenstromprinzip, indem das zu trocknende Material einem heißen Luftstrom entgegen geführt wird.[2] In einer französischen Pulverfabrik (Angoulême) benützt man einen gleichfalls kontinuierlich arbeitenden Apparat, durch welchen die Baumwolle langsam auf einem Transportbande durch einen Luftstrom von 100 Grad geführt wird, den man durch einen Ventilator ansaugt. Auf diese Weise sollen pro Stunde ca. 400 kg Baumwolle auf 0,5—1 % Feuchtigkeit gebracht werden.

---

[1]) Siehe Escales, Schießbaumwolle, S. 30—34.

[2]) Abbildung des Apparates und Beschreibung der Arbeitsweise siehe Zeitschrift f. d. ges. Schieß- und Spr.-W. 1906, S. 435—437.

Vielfach erfolgt das Trocknen in besonderen Trokkenhäusern, welche durch Rippenheizrohre auf eine Temperatur von 100 Grad gebracht werden und in denen das Material auf Horden ausgebreitet liegt.

Die getrocknete Baumwolle kommt in dicht schließende Gefäße, wird nach dem Abkühlen in kleinen Portionen (etwa 1 kg) abgewogen und so zur Nitrierstation befördert. Manche Fabriken bringen die getrocknete Baumwolle in Gummisäcke.

Wie bereits erwähnt, soll die Baumwolle zur Nitrierung max. 1 % Feuchtigkeit enthalten. Man will hierdurch lokale Temperaturerhöhungen in den Kapillaren, die unter Umständen eine Zersetzung der ganzen Charge herbeiführen können, vermeiden. Dann wird die Nitriersäure in der Technik nicht nur einmal benützt, sondern wiederholt durch Zusatz von Schwefelsäure bezw. Oleum und konzentrierter Salpetersäure aufgefrischt, d. h. auf die ursprüngliche Zusammensetzung gebracht. Niedriger Feuchtigkeitsgehalt der Baumwolle bedingt also Ersparnis an Auffrischsäuren.

E. Berl[1]) empfiehlt, die Baumwolle vor der Nitrierung mit sauerstoffreien Gasen bei 100 Grad zu behandeln. Hierdurch werde eine Verminderung der Molekulargröße bewirkt, die für die Fabrikation von Chardonnet-Seide, rauchschwachem Pulver und Sprenggelatine von Bedeutung sei. Man habe bisher versucht, durch Nitrieren bei höherer Temperatur eine solche Verringerung der Molekulargröße zu erreichen, müsse aber hierbei schwerwiegende Nachteile in Kauf nehmen, denn durch diese Manipulation werde neben der nitrierenden Wirkung der Mischsäuren deren oxydative in den Vordergrund gerückt. Die Folge sei eine wesentliche Verschlechterung der Ausbeute an nitriertem Produkt, die organischen Oxydationsprodukte, vornehmlich aus Zuckersäure und Oxalsäure bestehend, reicheren sich in der Nitriersäure an, sie werde schwarz und dickflüssig, so daß ihre Wiederbelebung nur wenige Male erfolgen könne.

---

[1]) Ueber die Vorbehandlung von Cellulose für technische Zwecke. Zeitschr. f. d. ges. Schieß- und Spr.-W. 1909, S. 81.

All diese Nachteile würden durch ein vorgängiges Erhitzen in sauerstoffreien Gasen vermieden: der Nitrierungsprozeß könne möglichst rationell geleitet werden, so daß ein Produkt resultiere, das mit relativ geringen Mengen des Gelatinierungsmittels zum gewünschten Grade durchgelatiniert zu werden vermöge.

Piest[1]) fand diese Ergebnisse Berls nicht bestätigt. Er nitrierte im Kohlensäurestrom erhitzte Baumwolle und fand, daß der Stickstoffgehalt der Nitrocellulosen etwas höher, die Löslichkeit in Alkohol und Aether-Alkohol fast die gleiche geblieben war. Zur Stabilisierung waren jedoch eine größere Anzahl heißer Wäschen erforderlich. Piest nitrierte auch merzerisierte Baumwolle und fand, daß die hieraus hergestellten Nitrocellulosen einen unbedeutend geringeren Stickstoffgehalt und eine viel größere Löslichkeit in Aether-Alkohol hatten als Nitrocellulose aus normal vorbereiteter Baumwolle. Die Löslichkeit in absolutem Alkohol bleibe etwa die gleiche und zur Stabilisierung seien mehr heiße Wäschen erforderlich.

B. Nitrierung.

1. Theoretischer Teil.

Cellulose bildet mit Salpetersäure sowohl Additions- als auch Substitutionsprodukte. Trägt man Baumwolle in kalte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,1—1,45 ein, so nimmt sie innerhalb weniger Minuten 3—35 % ihres Gewichtes an Salpetersäurehydrat auf. Knecht[2]) bezeichnete diese Additionsprodukte als labile Nitrate der Cellulose, weil sie beim Behandeln mit kaltem Wasser die aufgenommene Säure abspalten und die zurückbleibende Baumwolle sich von der ursprünglichen nur dadurch unterscheidet, daß sie wie merzerisierte Baumwolle mit Jodkaliumlösung eine schwarzblaue, beim Waschen mit Wasser wieder verschwindende Färbung annimmt. Behandelt man aber Cellulose (sowohl Baumwolle als auch Holzcellulose) mit Salpetersäure, deren spez. Gew. 1,45 übersteigt, so erhält man bei genügend

[1]) Ztschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1215.
[2]) Ber. 1904, Bd. 37, S. 549.

langer Einwirkung stabile Substitutionsprodukte, Salpetersäureester, die gegen Wasser beständig sind und sich nach dem Auswaschen der Säure mit Jodkalium nicht färben. Wohl bildet auch die stärkere Salpetersäure zunächst ein Additionsprodukt, wie sich nachweisen läßt, wenn man vor Beendigung des Prozesses das Reaktionsprodukt mit Jodkalium prüft; bei genügend langer Einwirkung der Säure geht dieses aber unter Abspaltung von Wasser in einen Ester über. Berl und Klay[1]) erhielten so mit Salpetersäureanhydrid Nitrocellulosen mit einem Stickstoffgehalt von 13,85 %, wie man ihn höher auch bei Anwendung von Schwefelsäure nicht erreichen wird. Lunge und Weintraub[2]) kamen mit Salpetersäure und P_2O_5 zu Nitrocellulosen mit hohem Stickstoff.

Man gelangt also zu Salpetersäureestern, wenn man dafür Sorge trägt, daß das bei der Esterifizierung frei werdende Wasser gebunden wird; das kann einmal durch einen Ueberschuß an konzentrierter Salpetersäure, durch P_2O_5 oder durch Schwefelsäure geschehen.

In der Technik verwendet man aus wirtschaftlichen Gründen natürlich die Schwefelsäure. Die allgemein übliche Ansicht ist, daß die Schwefelsäure das bei der Reaktion auftretende Wasser binde. Ihr Einfluß ist aber damit noch nicht erschöpft; sie esterifiziert auch unter Bildung von Schwefelsäureestern der Cellulose oder Oxycellulose oder auch gemischter Salpeter-Schwefelsäure-Ester; dann hat sie eine verseifende Wirkung, so daß der theoretisch mögliche Stickstoffgehalt nie erreicht wird. Was man erreicht, ist eine Resultierende aus der nitrierenden Wirkung der Salpetersäure und der verseifenden Wirkung der Schwefelsäure. Kullgren[3]) macht dann noch auf einen anderen, sehr weitgehenden Einfluß der Schwefelsäure aufmerksam. Bei einer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,450 (44,8° Bé) mit 77,8 % HNO_3, welche der Zusammensetzung $HNO_3 \cdot H_2O$ entspreche, bei welcher also die Säure im Zustande des Hydrates

---

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1907, S. 403.
[2]) Ztschr. f. ang. Chemie 1899, S. 144.
[3]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1908, S. 146.

vorhanden sei, sei der Nitrierungseffekt gering. Durch den Zusatz von Schwefelsäure erfolge Dehydratisierung und Konzentration der HNO_3-Moleküle von 0—90 %. Um also eine hohe Nitrierungsstufe zu erreichen, sei es notwendig, dafür Sorge zu tragen, daß die Salpetersäure als Monohydrat (HNO_3) in dem Säuregemisch vorhanden sei. Das erreicht man auch bei ganz verdünnten Säuren durch genügenden Zusatz von Schwefelsäure.

Auf den theoretischen Teil der Nitrierung weiter einzugehen, liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit; es sei nur auf die diesbezügliche Literatur hingewiesen.[1])

2. Technischer Teil der Nitrierung.

Betrachten wir jetzt die in der Technik üblichen Arbeitsweisen.

Das älteste Verfahren, nach dem im Großbetrieb gearbeitet wurde, ist das sogenannte englische.[2])

In gußeisernen Kästen, die sich zu vieren in einem Wasserkühlkasten befanden (siehe Fig. Nr. 3), wurden

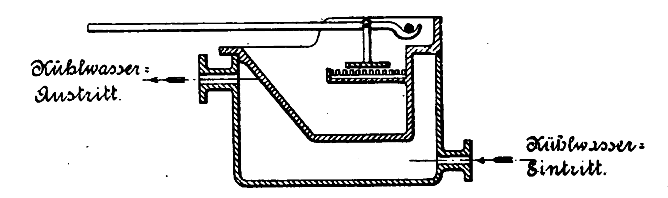


Fig. 3.
Nitrierapparat für Schießwolle nach dem alten englischen Verfahren.

75 kg Nitriersäure (72 % H_2SO_4, 23 % HNO_3, 5 % H_2O) eingefüllt und pro Kasten bei etwa 20 Grad 750 g

---

[1]) Lunge u. Bebie, Ztschr. f. ang. Ch. 1901, S. 483. 1899, S. 441.
Saposchnikow, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1906, S. 453.
Häusermann, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1908, S. 121.
Lunge und Weintraub, Ztschr. f. ang. Chemie 1899, S. 144.
Cross, Bewan u. Jenks, Ber. 1901, Bd. 34, S. 2496.
Lipschütz, Dissertation, Zürich 1913.
Rassow u. Bongé, Ztschr. f. ang. Chemie XXI. 1908, S. 32.
Referat, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1909, S. 133.

[2]) Eine ausführliche Beschreibung desselben findet sich in Wagners Jahresberichten über chemische Technologie 1883, S. 397.

Baumwolle eingetragen. Die Wolle wurde mit einer eisernen Gabel gut durchgerührt und nach einer Einwirkungsdauer von 20—30 Minuten auf einem Rost mit einem Handhebel abgepreßt. Sie kam dann zur Nachnitrierung in Töpfe, in denen sie 12—24 Stunden stehen blieb. Um einen hohen Stickstoffgehalt zu erreichen, wurden die Töpfe nach 12 Stunden in der Weise umgefüllt, daß die Schießwolle, welche im Topf unten gelegen hatte, nun nach oben kam, so daß die noch anhaftende Säure in entgegengesetzter Richtung durchsickern konnte. Dann wurde der Rest der Säure durch Zentrifugieren entfernt.

Würde man die Schießwolle ohne Nachnitrierung weiter behandelt haben, so hätte man, wie sich in eigener Erfahrung gezeigt hat, ein Produkt mit 12,8—12,9 % Stickstoff erhalten. Durch die Nachnitrierung war es jedoch möglich, einen Stickstoffgehalt von 13,4 % und unter besonders günstigen Bedingungen sogar 13,5 % zu erreichen, d. h. den höchsten N-Gehalt, der im Großbetriebe überhaupt erzielt werden kann.

Bevor eine neue Portion Baumwolle eingetragen wurde, ersetzte man den Teil der Säure, der durch die vorhergehende Nitrierung verbraucht war (etwa 1/4), indem man auf das alte Volumen wieder auffüllte. Man frischte also empirisch auf und nicht auf Grund einer Analyse der zurückgebliebenen Abgangs-Säure. Bei der Fabrikation hochnitrierter Schießwolle ging das ohne Schwierigkeiten, und daher war dieses Verfahren auch vor Einführung der Nitrierzentrifugen allgemein im Gebrauch.

Heute ist es, soviel bekannt, fast vollständig durch andere Verfahren, insbesondere durch das Arbeiten mit der Nitrierzentrifuge verdrängt worden.

Wie schon erwähnt, wurde die Schießwolle hierbei während 12—24 Stunden in Tontöpfen einer Nachnitrierung ausgesetzt. Bei einem für Friedensverhältnisse starkem Betriebe standen dann oft 1000 und mehr Töpfe mit Schießwolle zur Nachnitrierung. Unerwünschte Nebenreaktionen, die dann zur Zersetzung unter Entwicklung einer starken roten Wolke von Stickoxyden führten, ließen sich auch in normalem Betriebe

nicht ganz vermeiden. Wenn auch die Zahl solcher „Topfbrände“, um ein Beispiel anzuführen, nach einem Jahresdurchschnitt eines von mir geleiteten Betriebes 1,82 pro Tausend betrug, so konnte sich in heißen Sommermonaten dieser Satz auf 4—5 erhöhen. Bei der Nachnitrierung befand sich ständig eine Wache, die solche Töpfe, deren Inhalt in Zersetzung überging, rasch aus den Reihen entfernte, da sonst benachbarte leicht dem gleichen Schicksal verfielen. Solche Zersetzungen fanden natürlich nicht alle Tage statt; wer aber einmal an einem „bösen“ Tage eine Nitrierstation gesehen hat, in der 15—20 Töpfe „brannten“ und von den Arbeitern aus dem Raume getragen wurden, wird verstehen, welch' gesundheitliche Schäden solche Arbeitsweise hat, von der Beunruhigung, die sie naturgemäß für die Belegschaft mit sich bringen muß, gar nicht zu reden. Damit soll nun nicht gesagt sein, daß beim Arbeiten mit Nitrierzentrifugen solche Zersetzungen ganz ausgeschlossen sind; sie sind aber bedeutend zurückgegangen und gehören bei sorgfältigem Arbeiten und peinlicher Kontrolle der Rohmaterialien zu den Seltenheiten. Außerdem ist die Belästigung der Arbeiter durch Säuredämpfe so gut wie gar nicht mehr vorhanden. Und endlich sind, was von wirtschaftlichem Standpunkte von ausschlaggebender Bedeutung ist, die Arbeitslöhne zur Herstellung derselben Menge Nitrocellulose geringer, da bedeutend weniger Leute als beim englischen Verfahren erforderlich sind.

Der Mangel des alten Nitrierverfahrens machte sich zuerst geltend, als man Nitrocellulose von ganz bestimmtem mittleren Stickstoffgehalt und ganz bestimmter Löslichkeit in Aether-Alkohol herstellen mußte und die zulässigen Schwankungen nur gering waren. Hatte man im Laboratorium die zweckmäßigen Arbeitsbedingungen festgelegt, so zeigte sich im Betriebe bald, daß durch das empirische Auffrischen die Säurezusammensetzung bald so geändert war, daß die damit nitrierte Cellulose nicht mehr den Bedingungen entsprach.

Man half sich da zunächst in der Weise, daß man in einem großen eisernen Reservoir eine größere Menge Nitriersäure mischte und mit dieser Säure in

Tontöpfen nitrierte. Die Zusammensetzung der Säure war so gewählt, daß sie bei halbstündiger Einwirkung auf die Baumwolle eine Nitrocellulose mit den gewünschten Eigenschaften ergab. Man zentrifugierte dann ab, sammelte die Abgangssäure in einem zweiten Reservoir und stellte nach guter Durchmischung ihre Zusammensetzung fest. Es ließ sich dann berechnen, wie viel HNO_3 und H_2SO_4 zugegeben werden mußten, um die ursprüngliche Zusammensetzung wieder zu erreichen. Diese Arbeitsweise ist auch heute noch in einigen Fabriken üblich; man verwendet aber in der Regel eiserne Töpfe, welche zu mehreren auf einer drehbaren Scheibe unter einem Abzuge stehen.

Der Zusatz von Oleum und Salpetersäure zur Auffrischung der Abgangssäure wird in der Praxis meistens empirisch berechnet, läßt sich aber auch nach folgenden Formeln[1]) ermitteln:

$$S = \frac{100 \cdot [n \cdot (x - x') + (x'y - xy')]}{s(n - y) - nx}$$

$$N = \frac{100 \cdot [s(y - y') + (xy' - x'y)]}{n(s - x) - ys}$$

worin bedeutet:

S = kg Oleum vom Gehalt s % H_2SO_4
N = kg Salpetersäure vom Gehalt n % HNO_3
x = % H_2SO_4 in Nitriersäure
y = % HNO_3 „ „
z = % H_2O „ „
x' = % H_2SO „ Abgangssäure
y' = % HNO_3 „ „
z' = % H_2O „ „

Eine Untersuchung über graphische Ermittlung dieser Werte hat Schwarz[2]) gegeben.

Als ein wesentlicher Fortschritt, sowohl vom wirtschaftlichen als auch vom gesundheitlichen Standpunkte, muß die Einführung einer Maschine bezeichnet werden, in der nitriert und zentrifugiert werden konnte, die sogenannte Nitrierzentrifuge, wie sie z. B. zuerst

---

[1]) **Bonwitt**, Das Zelluloid 1912, S. 68.
Piest, Das Zelluloid 1913, S. 37.
[2]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1913, S. 288, 313.

von der Firma Selwig u. Lange in Braunschweig gebaut wurde und seit dem Jahre 1892 mehr und mehr Anwendung in der Industrie fand.[1]) Diese Nitrierzentrifugen, welche anfangs für eine Füllung von 8 kg Baumwolle gebaut wurden, haben im Laufe der Jahre eine Reihe von Aenderungen erfahren, von denen als wesentliche Verbesserung der Ersatz des Riemenantriebs durch Wasserantrieb und Wasserbremse zu bezeichnen ist; hierdurch fiel die ganze Transmissionsanlage und die teueren Riemen fort, an deren Stelle die Druckwasserleitung und Druckpumpe traten. Auch die Vorrichtung, die Zentrifugentrommel während der Nitrierung langsam rotieren zu lassen (22 Umdrehungen pro Minute), ist von großer Bedeutung, weil hiedurch eine bessere und schnellere Durchnitrierung erzielt wird und lokale Erhitzungen mehr ausgeschaltet werden können. Zur Temperaturregulierung wurde die Zentrifuge mit einem Heiz- resp. Kühlmantel versehen; es ist aber besser und für die Lebensdauer der Maschine zweckmäßiger, für diesen Zweck zwischen Lagerkessel und Zentrifuge ein Temperiergefäß einzuschalten.

Um die Leistungsfähigkeit zu erhöhen, ist man später dazu übergegangen, die Nitrierzentrifuge größer zu bauen, und ist bis zu 20 kg Baumwollfüllung gegangen. Die Ansicht, ob diese Aenderung als eine Verbesserung bezeichnet werden kann, ist aber geteilt: große Chargen lassen sich schwerer gleichmäßig durchnitrieren und die Gefahr von Ausrauchungen infolge lokaler Erhitzungen ist größer als bei kleineren Chargen. Die Maschinenfabrik Selwig u. Lange macht über ihre Nitrierzentrifugen folgende Angaben (siehe Tabelle Nr. 14).

Ein drittes Verfahren, das in einigen Staaten (England und Frankreich) Eingang in den Großbetrieb gefunden hat und daher einer kurzen Besprechung unterzogen werden soll, ist das Thomsonsche Verdrängungsverfahren.

Die typische Eigenart dieses Systems beruht darauf, daß die Abgangssäure nach Beendigung des Pro-

---

[1]) Beschreibung und Abbildung der Nitrierzentrifugen siehe Escales, Die Schießbaumwolle, S. 102/104.

Tabelle Nr. 14.

	Kleines Modell	Großes Modell	Standard 1909
Aeußerer Trommeldurchmesser m/m	850	1000	1200
Trommelhöhe „	360	380	570
Umdrehungen pro Minute ca.	1200	1000	850
Kraftbedarf beim Anlauf P. S.	6½	8	10
Kraftbedarf im Gange „	1½	2	2¼
Rohbaumwolleinwurf (pro Charge) kg	7—8	10—12	20
Papiereinwurf („ „) „	5	8	18
Säurefüllung l	230	350	700
Chargendauer (für Schießwolle) St.	1	1	1
Ausbeute pro Tag (10 Stunden) kg	130	190	320

zesses nicht abgeschleudert, sondern durch langsames Zufließenlassen von Wasser „verdrängt" wird.

Zu diesem Zweck bedient man sich flacher Pfannen von ca. 1,3 m Durchmesser, in denen unten ein Sieb liegt, auf dem das Nitriergut ruht. Oben wird ein zweites, jedoch geteiltes Sieb aufgelegt, das durch sein Gewicht die Baumwolle in die Säure eingetaucht erhält.

Jede Pfanne soll mit 10 kg Baumwolle beschickt werden und soll in 24 Stunden 3 Operationen leisten können. Die Nitrierung selbst dauert 2½ Stunden, das Verdrängen 4 Stunden, das Füllen mit frischer Säure, Eintragen der Baumwolle und Aufsetzen einer dünnen Schicht Wasser ½ Stunde, so daß für Nebenarbeiten noch 1 Stunde bleibt. Mit einer Säure von

70,5 % H_2SO_4
21,0 % HNO_3
8,5 % H_2O

soll eine Schießwolle mit 13 % Stickstoff erzielt werden.

Von der ursprünglichen Säure sollen wieder gewonnen werden

70 % Säure I mit einem Gehalt von	72,5 %	H_2SO_4
	17,8 %	HNO_3
	9,7 %	H_2O
30 % Säure II „ „ „ „	63 %	H_2SO_4
	17 %	HNO_3
	20 %	H_2O

Säure I wird regeneriert, Säure II denitriert.[1]

Das Verfahren hat sich in den deutschen Fabriken wenig bewährt und findet daher auch nur vereinzelt Anwendung. Delpy hat dasselbe einer eingehenden Besprechung unterzogen und kommt zu einem abfälligen Urteil.[2]

Die meiste Nitrocellulose wird heute wohl in Nitrierzentrifugen hergestellt. Es ist daher interessant, dieses Verfahren mit dem alten englischen in Bezug auf Säureverbrauch zu vergleichen. Diese Zahlen finden sich in Tabelle Nr. 15.

Wie zu erwarten war, ist nach dieser Zusammenstellung, die einem Jahresdurchschnitt entnommen wurde, der Verbrauch an Salpetersäure in beiden Fällen derselbe, trotz verschiedenen Gehaltes der Mischsäuren an HNO_3.

Bezüglich anderer noch hier und da vorkommender Nitrierverfahren sei auf die diesbezügliche Literatur verwiesen.[3]

Die Zusammensetzung der Mischsäure, die Nitriertemperatur und die Dauer der Nitrierung richten sich ganz nach den Eigenschaften, welche die herzustellende Nitrocellulose haben soll; hochnitrierte Schießwolle für Minen- und Torpedoladungen, Collodiumwolle für Zelluloid, für Gelatinedynamit, ferner Nitrocellulose für rauchschwaches Pulver und wie die verschiedenen Verwendungszwecke auch sein mögen, jede erfordert andere Arbeitsbedingungen, die entweder durch die Erfahrung festgelegt sind oder durch besondere Versuche erst ermittelt werden müssen. Einer bestimmten Zu-

---

[1]) Eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens hat Lunge gegeben, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1906, S. 2.

[2]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1912, S. 237.

[3]) Escales, Schießbaumwolle, S. 94/107.
Bonwitt, Das Zelluloid, 1912, S. 36/5.

Tabelle Nr. 15.

Zusammenstellung über den Säureverbrauch beim alten englischen und Nitrierzentrifugen-Verfahren.

Nr.	Herstellung hochnitrierter Schießwolle mit geringer Löslichkeit	Altes englisches Verfahren	Nitrierzentrifugen-Verfahren
1	Verhältnis von Salpetersäure zu Schwefelsäure	1 : 3	1 : 2
2	Verhältnis von Baumwolle zu Mischsäure	1 : 100	1 : 60
3	Ungefähre Zusammensetzung der Mischsäure H_2SO_4	72	63
	HNO_3	23	30
	H_2O	5	7
4	Dauer der Nitrierung	30 Min.	30 Min.
5	Dauer der Nachnitrierung	24 Std.	—
6	N-Gehalt der erhaltenen Schießwolle	13,4 %	13,4 %
7	Löslicheit der erhaltenen Schießwolle	4 %	4 %
8	Verbrauch an Materialien auf 100 kg Schießwolle		
	Baumwolle kg	70,63	70,8
	Schwefelsäure „	495,3	225,9
	Salpetersäure „	187,9	188,0
	Abgangssäure „	477,8	196,0

sammensetzung der Nitriersäure entspricht eine bestimmte Nitrocellulose, die übrigen Bedingungen natürlich als gleich vorausgesetzt. Das geht soweit, daß man „umnitrieren" kann.[1]) Setzt man z. B. eine Schieß-

[1]) Berl und Klay, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1907, S. 403.
Bonwitt, Das Zelluloid 1912, S. 10/13.
E. Frommberg, Bereitung und Anwendung der Schießwolle und des Collodiums 1860, 18.
J. M. Eder, Ber. 13, 178, 1880.

wolle mit hohem N-Gehalt und geringer Löslichkeit in Aether-Alkohol der Einwirkung einer Säure aus, welche aus Baumwolle eine Collodiumwolle mit niedrigem Stickstoffgehalt und hoher Löslichkeit liefern würde, so entsteht nach Gleichgewicht der Reaktion aus der Schießwolle dasselbe Endprodukt, wie aus der Baumwolle. Das Gleiche gilt auch im umgekehrten Falle. Es stellt sich für jede Nitriersäure ein Gleichgewichtszustand ein, welcher die Resultierende der nitrierenden und verseifenden Wirkung des Salpeter-Schwefelsäure-Gemisches ist.

Brunswig[1]) weist auf die Vorteile des Umnitrierens für wissenschaftliche Untersuchungen hin: anstatt wie üblich Cellulose (Baumwolle) zu nitrieren, könne man die Nitrieroperationen an bereits fertiggestellten, stabilisierten und feingemahlenen Collodiumwollen vornehmen. Auf diese Weise würden Fremdkörper, welche auch der bestgereinigten Cellulose anhaften und die Stabilität des Nitrierungsproduktes in unkontrollierbarem Grade zu beeinflussen pflegen, ausgeschaltet werden; auch biete die physikalische Beschaffenheit solch feingemahlener Nitrocellulosen Gewähr für eine gleichmäßige Durchdringung von seiten der Nitriersäure und schließlich fallen die Bedenken, welche an lokale Ueberhitzungen bei der üblichen Nitrierungsweise geknüpft seien, fort, da man nur mit sehr geringen Temperatursteigerungen zu rechnen habe. Die Prüfung der so gewonnenen Nitrocellulosen mit Hilfe der Stabilitätsprobe bei 135 Grad lasse unzweifelhaft erkennen, daß die Wärmebeständigkeit der Nitrocellulosen eine Funktion der Mengenverhältnisse der drei Komponenten H_2SO, HNO_3, H_2O in der Nitriersäure sei.

Von den verschiedenen Arten der Nitrocellulosen wurde für die vorliegende Arbeit die hochnitrierte Schießwolle gewählt, also die Nitrocellulose, welche sich nach den bisherigen Erfahrungen schwieriger stabilisieren läßt, als niedrig nitrierte Collodiumwolle. Zur Herstellung der Nitriersäure wurden gemischt:

[1]) Brunswig, Explosivstoffe 1909. S. 144.

16 kg Salpetersäure (92,25 % HNO_3, 0,32 % N_2O_4)
32 kg Schwefelsäure (95,30 % H_2SO_4)
0,8 kg Wasser.

Die Zusammensetzung war:

	Durch Analyse ermittelt:	rechnerisch:
HNO_3 =	30,04 %	30,24 %
H_2SO_4 =	62,40 %	62,50 %
N_2O_4 =	0,123 %	0,105 %
H_2O =	7,437 %	7,155 %

Die Nitrierung erfolgte in einem glasierten Porzellantopf. Es wurden 60 g Cellulose mit einem Feuchtigkeitsgehalt von max. 1 % in 3600 g Nitriersäure bei 23/24° langsam eingetragen, wobei eine Temperaturerhöhung bis 27/28° beobachtet wurde, und 30 Minuten der Einwirkung der Säure ausgesetzt. Die Cellulose war am Tage vorher ca. 12 Stunden bei 95 bis 100° getrocknet worden, Baumwolle und Nitrierpapier wurden so nitriert, wie sie vorlagen. Die anderen Holzzellstoffe waren in Pappenform geliefert. Sie wurden zunächst im Holländer aufgeschlagen, der Stoffbrei durch einen Sortierer geschickt und dann auf einer Nutsche runde Papierblätter von ca. 14 cm Durchmesser geformt. Sie wurden erst auf Filz an der Luft und später im Trockenschrank getrocknet. Alle Nitrierungen geschahen ohne jede Schwierigkeit, Neigung zum Ausbrennen oder starke Temperatursteigerung waren nie vorhanden. Die Holzzellstoffe änderten in der Säure ihre Farbe:

beim Nitrierpapier und Natronstoff
gingen sie von Gelb in Hellbraun über,
bei Mitscherlichstoff
von Weiß in Dunkelgelb,
bei der Aspe und bei Ritter-Kellner-Stoff
von Weiß erst in Rötlichgelb und dann in Gelb.

Bei späterem Eintragen in Wasser wurden die Färbungen wieder heller.

Bei diesen Nitrierungen im Laboratorium wurde die Zusammensetzung der Säure, das Verhältnis von Säure zu Nitriergut, die Temperatur und die Dauer der Nitrierung wie beim Nitrierzentrifugenverfahren

im Großbetriebe gewählt, es fehlte aber das Abzentrifugieren der Säure und die Säurezirkulation.

Nach beendigter Nitrierung wurde die Schießwolle auf eine Porzellannutsche geschüttet, die Säure durch Abpressen so weit als möglich entfernt, und die Nitrocellulose zunächst mit kaltem Wasser gewaschen, wie das später noch beschrieben wird. Die Abgangssäure wurde gewogen und untersucht, da es natürlich von besonderem Interesse ist, zu wissen, ob die Nitrierung von Holzzellstoffen einen höheren Salpeterverbrauch bedingt. Die hierauf bezüglichen Werte sind in Tabelle Nr. 32 im IV. Teil dieser Arbeit zusammengestellt. Die Berechnung sei hier an einem Beispiel etwas näher erläutert:

6000 g Nitriersäure mit 29,79 % HNO_3
enthalten 1787,4 g HNO_3,
5125 g wiedergewonnene Abgangssäure
mit 27,85 % HNO_3 enthalten 1427,3 g HNO_3.

Die Differenz beträgt 360,1 g HNO_3.

Sie ist bedingt

1. durch den Verbrauch an HNO_3 zur Nitrierung,
2. durch den Verbrauch an HNO_3 für Nebenreaktionen,
3. durch die noch anhaftende Säure, welche durch Abpressen nicht entfernt werden konnte.

Es wurden erhalten:

158,3 g Schießwolle mit 13,24 % N = 20,96 g N,
dieselben entsprechen 94,28 g HNO_3.

Mithin beträgt der Verlust an HNO_3
für Nebenreaktionen und anhaftende Säure
265,82 g HNO_3
und umgerechnet auf 100 Teile N 1268 g.

Da die Abgangssäure, wie schon erwähnt, nicht durch Abzentrifugieren entfernt werden konnte, so werden sich bei betriebsmäßiger Herstellung günstigere Zahlen ergeben; die erhaltenen Daten können daher nur als Vergleichswerte beurteilt werden.

Nitzelnadel[1]) nitrierte 25 g Cellulose in 760 g Mischsäure, arbeitete also mit einem Verhältnis von

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1912, S. 257, 301, 339, 384, 409.

Cellulose zu Säure wie 1 : 30,4 und ließ bei Zimmertemperatur (20 Grad) 24—72 Stunden mit der Säure stehen. So arbeitet aber niemand in der Technik [1]), denn bei der Nachnitrierung des englischen Verfahrens blieb das Nitriergut nicht mit der ganzen Säuremenge 12—24 Stunden stehen, sondern nur mit der Menge, die durch das Abpressen nicht mehr entfernt werden konnte. Es ist immer möglich, daß durch die lange Einwirkung der Säure auf Holzcellulose Nebenreaktionen (sei es nun in günstigem oder ungünstigem Sinne) auftreten können, welche die Schlußfolgerungen, die man dann aus den Laboratoriumsarbeiten für weitere Versuche im Großbetriebe ziehen will, beeinträchtigen müssen.

Ueber den Einfluß der Untersalpetersäure ist man heute noch verschiedener Meinung. Lunge unternahm es, diese Frage zu klären, und kam zu dem Schluß, daß ein Gehalt bis 9% ohne Einfluß sei. [2]) Dem trat Guttmann entgegen.

Lunge untersuchte die Nitrocellulosen nach der Reinigung, indem er sie bei 70 Grad mit Jodkaliumstärkepapier prüft (Abel-Test). Er fand keine Beanstandung und folgerte hieraus, daß man auf den Untersalpetersäuregehalt der Salpetersäure keine besondere Rücksicht zu nehmen habe, erst Gehalte über 9 % seien schädlich, und solche Salpetersäuren fänden in der Technik kaum Anwendung.

Ein sehr wichtiges Moment ist hierbei jedoch von Lunge nicht besonders erwähnt worden. Durch den Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure werden bei der Nitrierung salpetrigsaure Ester der Cellulose gebildet. Diese sind im allgemeinen unbeständiger und explosiver als jene der Salpetersäure. P. Nikolardot und G. Chartier [3]) haben solche Salpetrig-

---

[1]) Nach Delpy soll allerdings in Belgien (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1913, S. 330) eine Sorte Nitrocellulose durch 24stündige Einwirkung der Säure hergestellt werden. Das ist aber eine ganz vereinzelte Ausnahme.

[2]) Ztschr. f. ang. Chemie 1901, S. 539/561.

[3]) Comptes rend. 1910, S. 719. Referat: Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1911, S. 354.

säure-Ester der Cellulose hergestellt. Sie fanden, daß der Stickstoffgehalt nicht über 2,5 % zu steigern sei, daß stickstoffreichere sich rasch bei Zimmertemperatur zersetzten. Selbst diejenigen mit dem obigen niedrigen Gehalt entwickelten schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam saure Dämpfe.

Diese unstabilen Ester werden nun zwar durch den Reinigungsprozeß entfernt und haben also keinen Einfluß mehr auf die Stabilität des fertigen Produktes, sie können aber wohl zu Topfbränden Veranlassung geben beim englischen Verfahren und zu Zentrifugenausrauchungen beim Nitrierzentrifugenverfahren. Man verwendet daher in der Sprengstoffindustrie nur reine Salpetersäuren mit einem geringen Gehalt an Untersalpetersäure.[1]) Die Feststellung des Monohydratgehaltes erfolgt zweckmäßig auf maßanalytischem Wege und nicht nach den von Lunge und Rey aufgestellten Tabellen, die sich auf absolut reine Säuren beziehen. Deshalb ist auch die von Nitzelnadel[2]) angegebene Methode zur Untersuchung der Salpetersäure zu beanstanden. Man kann nicht für eine Säure mit 2,7 % N_2O_4 aus den Lungeschen Tabellen den Gehalt an HNO_3 entnehmen und den N_2O_4-Gehalt hiervon abziehen. Will man den Monohydratgehalt technischer Salpetersäuren aus Tabellen ermitteln, so sind unbedingt auch diejenigen von Lunge und Marschlewski über den Einfluß der Untersalpetersäure zu berücksichtigen. Hiernach sind bei einem N_2O_4-Gehalt von 2,7 % 0,01625 vom spez. Gew. abzuziehen. Nitzelnadel hätte dann 95,11 % und nicht 96,9 % gefunden.

Untersuchung der Schwefelsäure, Salpetersäure und Mischsäure.

Die Untersuchung der Säuren erfolgte auf maßanalytischem Wege. Die Schwefelsäure und Natronlauge waren etwa $1/5$ normal. Der Titer wurde mit

[1]) Winteler, Salpetersäure. Darstellung zur Sprengstofffabrikation. Chem. Ztg. 1905, S. 1010.

[2]) Nitzelnadel a. a. O.

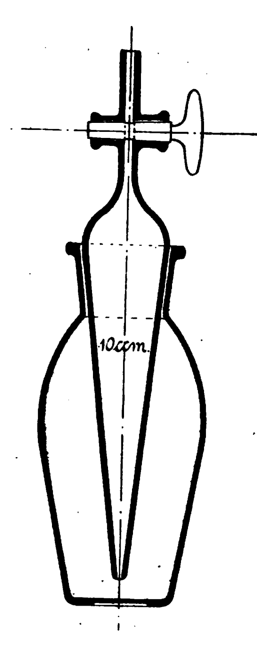


Fig. 4.
Wägepipette
1/4 natürl. Größe.

reinster, absolut trockener Soda festgestellt und gefunden,

1 ccm Natronlauge = 0,009955 g H_2SO_4.

Zur Monohydratbestimmung wurden die Säuren in einer Wägepipette (wie sie in Fig. 4 dargestellt ist) abgewogen, in einem Meßkolben auf 500 ccm aufgefüllt und 25 zur Titration verwendet.

Zur Bestimmung der Untersalpetersäure wurden 10 ccm 1/5 normaler Kaliumpermanganatlösung mit ca. 200 ccm destilliertem Wasser verdünnt, etwa 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugegeben und zu der warmen Flüssigkeit die zu untersuchende Säure bis zur Entfärbung zufließen gelassen. Der Titer der Permanganatlösung wurde mit Oxalsäure ermittelt und gefunden:

1 ccm = 0,02159 g N_2O_4.

Die Untersuchung der vorliegenden Säuren ergab:

Konzentrierte Salpetersäure von Römer-Nienburg.

Spez. Gew. bei 15 Grad = 1,503
Cl = Spuren
H_2SO_4 = frei
N_2O_4 = 0,32 %
HNO_3 = 92,25 %

N_2O_4-Bestimmung:

10 ccm Permanganatlösung wurden durch 44,3 ccm Salpetersäure entfärbt.

44,3 ccm · 1,503 = 66,58 g
66,58 : 0,2158 = 100 : x
x = 0,32 %.

HNO_3-Bestimmung:

Da Methylorange durch Salpetersäure zerstört wird, wurde, um einen scharfen Farbenumschlag zu bekommen, zunächst mit Natronlauge übersättigt und dann mit Schwefelsäure zurücktitriert.

Einwage 11,5714 g Salpetersäure in 500 ccm, 25 ccm hiervon brauchten 75,0 ccm Natronlauge und zum Zurücktitrieren 35,5 ccm Schwefelsäure.

Da 35,5 ccm Schwefelsäure = 33,12 ccm Natronlauge entsprechen, so waren zur Neutralisation 75,0—33,12 = 41,88 ccm Natronlauge erforderlich.

Hieraus berechnet sich der Gehalt an

$$HNO_3 + N_2O_4 \text{ als } HNO_3 = 92{,}65\ \%.$$

Bei einer zweiten Bestimmung wurden 92,72 % gefunden, das ergibt einen Mittelwert von 92,685 %.

Da bei der Titration der Gehalt an N_2O_4 mittitriert wird, so muß dieser, auf HNO_3 umgerechnet, in Abzug gebracht werden.

$$0{,}32\ \%\ N_2O_4 = 0{,}44\ \%\ HNO_3.$$

Mithin ergibt sich ein Monohydratgehalt von 92,25 %.

Konzentrierte Schwefelsäure von Kahlbaum.

Aussehen: wasserhell und klar.

H_2SO_4 = 95,32 %.

H_2SO_4-Bestimmung:

Einwage = 13,6918 g in 500 ccm. 25 ccm hiervon brauchten 65,54 ccm Natronlauge. Mithin H_2SO_4 = 95,31 %.

Einwage = 12,1718 g in 500 ccm. 25 ccm hiervon brauchten 58,27 ccm Lauge. Mithin H_2SO_4 = 95,32 %.

Mischsäure für Schießwolle.

Durch Titration wurde zunächst die gesamte Azidität ermittelt. In einer anderen Einwage wurde dann durch Abrauchen auf dem Wasserbade die Salpetersäure und Untersalpetersäure verdampft und die zurückbleibende Schwefelsäure titriert. Unter Berücksichti-

gung des N_2O_4-Gehaltes berechnet sich aus der Differenz die HNO_3. Dieser Abrauchmethode wird vielfach der Vorwurf der Ungenauigkeit gemacht, da der wichtigste Bestandteil der Mischsäure, die Salpetersäure, auf indirektem Wege ermittelt wurde. Ein Vergleich der berechneten mit den gefundenen Werten zeigt aber genügende Uebereinstimmung.

Gesamt-Acidität: Einwage 15,4198 g in 500 ccm. 25 ccm hiervon verbrauchten 68,85 ccm Lauge und 2,4 ccm Säure, d. h. 68,85 — 2,31 = 66,54 ccm Lauge. Mithin ist die Gesamt-Azidität als H_2SO_4 = 85,92 %, eine zweite Bestimmung ergab 85,90 %. Mithin i. M. 85,91 %.

Nach dem Abrauchen auf dem Wasserbade wurden gefunden 62,30 und 62,50 %, also i. M. 62,40 % H_2SO_4.

Die Differenz zwischen der Titration vor und nach dem Abrauchen ist

85,91 — 62,40 = 23,51 % $HNO_3 + N_2O_4$ als H_2SO_4

und umgerechnet

30,21 % $HNO_3 + N_2O_4$ als HNO_3.

0,123 % N_2O_4 = 0,17 % HNO_3.

Mithin beträgt der Gehalt an HNO_3 = 30,21 — 0,17 = 30,04 %.

N_2O_4-Bestimmung.

5 ccm Permanganatlösung wurden durch 50,4 ccm Säure entfärbt.

50,4 ccm · 1,747 = 88,05 g

88,05 : 0,1079 = 100 x

x = 0,123 %.

Somit ergibt sich folgende Zusammensetzung der Mischsäure:

62,40 % H_2SO_4
30,04 % HNO_3
0,123 % N_2O_4
7,437 % H_2SO_4.

C. Die Stabilisierung der Nitrocellulosen.

Beim alten englischen Nitrierverfahren wurden die Töpfe mit der Schießwolle nach der Nachtitrierung

in eine Zentrifuge entleert und die aufgesaugte und zurückgehaltene Säure abgeschleudert. Die Schießwolle wurde dann mit einer eisernen Gabel aus der Trommel herausgenommen, in bereitstehende Kästen gelegt und zur Waschstation gebracht. Hier wurde sie in kleinen Portionen in kaltes, fließendes Wasser geworfen. Mit der sauren Schießwolle, wie sie aus der Zentrifuge kommt, mußte man recht sorgfältig umgehen; vereinzelte Wassertropfen, die bei Unachtsamkeit in den Kasten mit der sauren Wolle spritzten, ja auch Schweißtropfen konnten zur Zersetzung führen, wobei die Schießwolle mit Stichflamme und unter Entwicklung nitroser Gase rasch abbrannte und zu schweren Brandwunden des die Wolle „tauchenden" Arbeiters führen konnte. Dieses „Tauchen" erforderte daher eine gewisse Geschicklichkeit und durfte nur eingeübten Leuten überlassen werden.

Seit dem Arbeiten mit Nitrierzentrifugen ist das wesentlich einfacher geworden. Ist die Nitrierung beendigt, so öffnet man einen an tiefster Stelle befindlichen Hahn und läßt, ohne die langsame Fahrt der Trommel abzustellen, die Säure in einen Sammelbehälter abfließen, schaltet dann auf schnelle Fahrt (etwa 1000 Touren in der Minute) um und zentrifugiert den Rest der Säure ab. Die saure Wolle wird sodann mit einer Aluminiumgabel in den unmittelbar neben der Zentrifuge stehenden Schwemmapparat [1]) geworfen. Sie wird hier sofort von einem kräftigen Wasserstrahl erfaßt und durch eine Steinzeugleitung zur Waschstation geschwemmt. Die Konstruktion dieses Apparates ist so zweckmäßig, daß eine Belästigung der Arbeiter durch Säuredämpfe so gering wie möglich ist.

Die Nitrocellulose wird also zunächst mit kaltem Wasser unter wiederholter Erneuerung des Waschwassers ausgewaschen, kommt dann in Holzbottiche und wird hier durch Einleiten von Dampf gekocht, wobei das Wasser von Zeit zu Zeit abgelassen und durch frisches ersetzt wird. Die ersten Wäschen erfolgen des öfteren mit Soda- oder anderen alkalischen

---

[1]) **Abbildung siehe Escales, Die Schießbaumwolle, S. 105 und 114.**

Zusätzen, die vielfach von den Fabriken geheim gehalten werden.

Nach einem patentierten Verfahren der Firma Selwig & Lange[1]) findet das Ausdämpfen der Nitrocellulose nicht in Bottichen, sondern in Dampfzentrifugen statt; man füllt die nasse Nitrocellulose in die Trommel der Dampfzentrifuge, setzt dieselbe in Bewegung und läßt nach Schließung des Deckels gut entwässerten, gespannten Dampf in die Zentrifuge einströmen; derselbe durchdringt die an den Trommelumfang gepreßte Nitrocellulose, erhitzt dieselbe gleichmäßig und zerstört dabei die unbeständigen, darin enthaltenen Verbindungen. Die entstandenen Zersetzungsprodukte lösen sich sofort in dem aus dem Dampf gebildeten Kondenswasser, werden also mit diesem abgeschleudert und können keine weiteren Zersetzungen veranlassen; die für das Dämpfen erforderliche Zeit wird im Versuchswege ermittelt. Nach Beendigung wird die in der Trommel befindliche Nitrocellulose, während erstere sich noch in Bewegung befindet, zweckmäßigerweise zuerst mit heißem und darauf mit kaltem Wasser ausgewaschen, man kann auch den Dampfprozeß mit einem Waschprozeß abwechseln lassen.

Durch diesen Wasch- und Kochprozeß allein ist es nun nicht möglich, eine lagerbeständige Schießbaumwolle herzustellen, da die Säurereste, welche in den Kapillaren der Wolle mit unglaublicher Hartnäckigkeit zurückgehalten werden und durch den Wasch- und Kochprozeß allein nicht zu entfernen sind, bei längerer Lagerung eine Zersetzung der ganzen Masse zur Folge haben können. Verschiedene verheerende Explosionen[2]) von Schießwollfabriken und Schießwollmagazinen in den ersten Entwicklungsstadien dieser Fabrikation drohten daher die technische Weiterentwicklung zu hemmen.

Es bedeutete daher eine wesentliche Verbesserung, als Abel den Holländer in die Schießwollfabrikation

---

[1]) D. R. P. 150319, siehe Escales, Schießbaumwolle, S. 117.

[2]) 14. Juli 1847 Explosion der Fabrik in Faversham.
30. Juli 1862 Explosion des S.-W.-Depots in Hirtenberg auf der Simmeringer Heide.
1865. Explosion des S.-W.-Magazins auf der Steinfelder Heide bei Wiener-Neustadt.

einführte, eine Maschine, welche bis dahin nur in der Papierfabrikation üblich war. Jetzt war es möglich, die Schießwolle in einen feinen Brei zu verwandeln und auch die letzten Säurereste zu entfernen. Er nahm auf dieses Verfahren im Jahre 1865 ein Patent, welches die Firma Prentice & Co. kaufte und in einer neu errichteten Fabrik verwertete.[1])

Nach den heißen Kochbottichwäschen wird die Nitrocellulose im Holländer gemahlen und sodann einer weiteren Wäsche mit warmem und kaltem Wasser unterzogen, bis sie den Anforderungen an Stabilität entspricht, auf die später noch näher einzugehen ist.

Die weitere Verarbeitung richtet sich nach dem Verwendungszweck und kommt hier nicht mehr in Betracht.

Ueber die Stabilisierung von Nitrocellulose für rauchschwaches Pulver in den verschiedenen Staaten mögen aus den Veröffentlichungen[2]) hierüber folgende Daten entnommen werden:

Frankreich:

1. Mit kaltem Wasser vorwaschen.
2. 5 heiße Wäschen bei 90 Grad von je 5 Minuten.
3. 6 Kochungen zu 12 Stunden = 72 Stunden.
4. Kalte Wäschen zu 4 Stunden unter Sodazusatz bis zum vollständigen Verschwinden der sauren Reaktion.
5. 5 Stunden mahlen.
6. Passieren eines Knotenfängers von 1 mm Maschenweite.

Vereinigte Staaten von Nord-Amerika:

1. Mit kaltem Wasser vorwaschen.
2. 3 heiße Wäschen von 30 Grad in 2 Tagen; vor dem Ablassen des Wassers wird 2 Stunden auf 100 Grad erhitzt.
3. Waschen in einer Zentrifuge.
4. 6stündiges Mahlen mit gleichzeitigem Waschen.

---

[1]) Chem. News. 1866, 14, 250. Dingl, polyt. Journ. 1867, 185, 5,42.
[2]) Delpy, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1913, S. 851, 307, 330, 352.

5. 6 Tage waschen, abwechselnd kalt und warm; das heiße Wasser wird während der ersten 2 Stunden auf 100 Grad gehalten.

Rumänien:

1. Mit kaltem Wasser vorwaschen.
2. 7 Kochungen zu 3 Stunden = 21 Stunden.
3. Kalte Wäsche.
4. Mahlen.
5. 10 warme Wäschen zu einer Stunde von 50 Grad unter Zusatz von Soda (5 kg auf 100 kg).
6. Kalte Wäsche zu 2 Stunden.
7. 5 warme Wäschen von 80 Grad zu 2 Stunden.
8. 10 kalte Wäschen.

Belgien:

1. 10—14 Tage mit kaltem Wasser vorwaschen.
2. 6 heiße Wäschen zu 2 Stunden.
3. Mahlen.
4. Kalte Wäschen mit frischem und sodahaltigem Wasser zu 10 Stunden.
5. Kalte Wäschen von 85—100 Stunden.

England:

1. Mit kaltem Wasser vorwaschen.
2. 10 Kochungen von zusammen 50 Stunden Dauer, und zwar 2 von je 12 Stunden; 5 von je 4 Stunden und 3 von je 2 Stunden. Nach jeder Kochung eine kalte Wäsche.
3. Mahlen.
4. Kalte Wäsche im Waschholländer.

Nach Nathan[1]) wurde die in Waltham Abbey hergestellte Schießwolle im Jahre 1878 zweimal 8 Stunden mit Dampf gekocht; 1888 war noch ein ähnliches Verfahren in Gebrauch; 5 Jahre später wurde die Kochdauer auf 12 Stunden ausgedehnt und einige Jahre später kochte man volle 5 Tage und Nächte, d. h. zehnmal 12 Stunden. Im April 1894 ging man dann dazu über, zuerst kurz zu kochen (etwa 2 Stunden), und dann allmählich die Kochdauer bis zu 12 Stunden

[1]) Die Schießbaumwolle und ihre Fabrikation. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1909, S. 329.

zu steigern. Später (nach Einführung des Thomsonschen Verdrängungsverfahrens) schlug man wieder den umgekehrten Weg ein, ging also von langer Kochdauer zu kurzer herunter.

Man sucht in dieser Zusammenstellung vergebens nach einem leitenden Grundsatz. Frankreich läßt die Schießwolle mit dem ersten heißen Wasser 5 Minuten, England 12 Stunden stehen; Amerika 15 Stunden, Rumänien 3 Stunden, Belgien 2 Stunden; eine kalte Wäsche nach dem Mahlen hält Frankreich nicht für notwendig; wir finden also, daß die Ansichten über zweckmäßige Stabilisierung verschieden sind.

Mit der Stabilisierung von Nitrocellulose befaßt sich eine Arbeit von Baschieri.[1]) Die von Abel vorgeschlagene Reinigung (einige Waschungen mit kaltem Wasser, Kochen mit einer schwach alkalischen Sodalösung während 10—12 Stunden, hierauf Zerkleinerung im Holländer und noch einige Waschungen mit kaltem Wasser) sei nicht genügend, wenn die Nitrocellulose zur Herstellung von rauchschwachem Pulver benützt wurde. Als Ursache der schlechten Stabilität sehe Robertson[2]) die Nitrosulfocellulose (Schwefelsäureester der Cellulose) an, die sich bei der Auskochung in alkalischer Lösung nur langsam zersetzten, in dem fertigen Produkt verblieben und deren Stabilität herabdrückten.

Die Frage, ob und inwieweit Schwefelsäure- oder Salpeterschwefelsäureester der Cellulose die Stabilität beeinflussen, kann heute wohl als geklärt angesehen werden.

Patterson[3]) hatte die Vermutung ausgesprochen, daß das Verhalten mancher Nitrocellulosen, die bei niedriger Temperatur beständig, bei höherer Temperatur dagegen unbeständig sind, auf einen Gehalt an H_2SO_4 zurückgeführt werden könne. Diese sei in gebundenem Zustande als Celluloseschwefelsäureester oder als gemischter Ester der Cellulose mit Schwefelsäure und Salpetersäure, wahrscheinlich als letzterer

---

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1912, S. 41.
[2]) Ztschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1772.
[3]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1910, 5. S. 47.

darin enthalten. Die Existenz dieser Ester und ihre Entstehung ist auch durch die Arbeiten von Croß, Bevan und Jenkins[1]) erwiesen worden. Hake und Bell[2]), die gemischte Salpeterschwefelsäureester annehmen, fanden in ihren Nitrierungsprodukten immer gebundene Schwefelsäure, sie haben aber keine Daten für die Beständigkeit der untersuchten Nitrocellulosen angegeben. Piest[3]) fand, daß stabile Nitrocellulosen keine Schwefelsäureester enthalten, die Menge H_2SO_4, die man bei der Untersuchung finde, entspreche dem Gipsgehalt des Waschwassers.

Eigene Versuche zeigen, daß Schwefelsäureester keinen Einfluß auf die Lagerbeständigkeit der Nitrocellulosen ausüben, wie aus der Generaltabelle Nr. II zu ersehen ist.

Bei einigen unstabilen Nitrocellulosen, die noch nicht lange genug gekocht waren, wurde der Gehalt an Schwefelsäureestern bestimmt und gefunden.

Tabelle Nr. 16.

Ausgangs-Material	Stunden gekocht	NO-Abspaltung in 1 Std. ccm	NO-Abspaltung in 2 Std. ccm	Schwefelsäureester als H_2SO_4 in Proz.
Baumwolle	74	2,01	5,59	0,078
„	56	7,04	—	0,201
„	100	1,19	3,51	0,056
„	46	6,51	—	0,18
Nietrierpapier	67	1,33	3,71	0,249
„	83	1,15	2,86	0,238

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß die Unstabilität nur in geringem Maße durch Schwefelsäureester bedingt sein kann, daß hier noch andere Verunreinigungen vorhanden sein müssen.

[1]) Ber. 1901, 34, S. 2496.
[2]) Ztschr. f. ang. Chemie 1909, S. 1772.
[3]) Ztschr. f. ang. Chemie 1913, S. 661.

Die Zerstörung der Schwefelsäureester soll nun, wie Baschieri weiter ausführt, rascher erfolgen, wenn man die Nitrocellulose in saurer Lösung koche. Allerdings sei hiermit eine Verminderung des Stickstoffgehaltes verbunden; er sehe das aber für ein Zeichen der vollendeten Zersetzung der unstabilen Produkte an. Er schlägt daher folgendes Reinigungsverfahren vor:

1. Abzentrifugieren der Säure.
2. 2 Waschungen mit kaltem Wasser; das letztere muß sauer bleiben (ca. 0,05 % H_2SO_4). N = 13,32 %.
3. 2stündiges Kochen in genannter saurer Lösung.
4. 2 Kochungen mit frischem Wasser. N = 13,28 %.
5. 2stündiges Auskochen mit Wasser, dem man soviel Soda zugesetzt hat, daß die Kalksalze ausgefüllt werden und ein Ueberschuß von 0,1 % Na_2CO_3 verbleibt. N = 13,03 %.
6. 2 Waschungen mit kaltem Wasser.
7. Zerkleinerung und letzte Waschungen.

Bei dieser Behandlung geht also der Stickstoffgehalt um ca. 0,3 % herunter.

Es wurde nun untersucht, ob sich Nitrocellulose beim Kochen mit einer anderen Säure analog verhält. Es ist bekannt, daß die normalen Schwefelsäureester äußerst empfindlich gegen H-Ionen sind; sie werden daher durch Kochen mit stark dissoziierten Säuren, wie z. B. verdünnte Salzsäure, unter vollständiger Abspaltung der gebundenen Schwefelsäure zerlegt, eine Erscheinung, auf welche Stadlinger[1]) die quantitative Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure in Nitroseiden aufbaute.

Beim Kochen von Nitrocellulosen mit 1prozent. Salzsäure wurde festgestellt, daß die Löslichkeit in Aetheralkohol trotz längerer Kochdauer niedriger und der N-Gehalt höher wurde, daß die Nitrozellulose sich also beim Kochen mit Salzsäure anders verhalten, als beim Kochen mit Schwefelsäure.

Schießwolle aus Nitrierpapier, 67 Stunden gekocht, hatte einen Stickstoffgehalt von 13,19 % und eine Löslichkeit von 6,57 %.

---

[1]) Kunststoffe 1912, S. 403, 428.

Nach weiteren 16 Stunden Kochdauer (wovon 4 Stunden mit HCl) stieg der N-Gehalt auf 13,29 % und eine Löslichkeit fiel auf 5,58 %.

Eine vollständige Abspaltung von Schwefelsäure konnte nicht festgestellt werden (der Gehalt an H_2SO_4 betrug noch 0,249 %), so daß gefolgert werden muß, daß hier keine normalen Schwefelsäureester der Cellulose, sondern Schwefelsäure- oder Salpeterschwefelsäureester der Oxycellulose vorlagen.

Um die Wirkung von verdünnter Salzsäure auf Schießwolle in der Kälte festzustellen, wurde für einen Versuch eine Schießwolle gewählt, von der vorausgesetzt werden mußte, daß sie nicht stabil war. Sie wurde nach der kalten Wäsche gemahlen, einmal zwei Stunden ohne Zusatz gekocht, wieder mit kaltem Wasser gewaschen und in zwei Hälften, A und B, geteilt.

Teil A wurde weiter nicht behandelt.

Teil B blieb in der Kälte mit 1 prozent. Salzsäure stehen und wurde dann mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Säurereaktion gewaschen. Beide Proben wurden im Apparat von Bergmann & Junk auf Stabilität untersucht. Nach $1/_2$ Stunde wurde der Versuch unterbrochen, da rote Dämpfe auftraten und bei weiterem Erhitzen eine Explosion zu befürchten war. Bei der Bestimmung der abgespaltenen Stickoxyde trat bei Probe A lebhafte Gasentwicklung auf, und die Meßröhren von 20 ccm reichten nicht aus, um die Gasmenge aufzunehmen. Bei Probe B waren die abgespaltenen Gasmengen meßbar. Das auf 0^0 und 760 mm Druck reduzierte Volumen betrug Vo = 10,15 ccm NO.

Eine Einwirkung der Salzsäure in der Kälte ist also deutlich erkennbar; sie ist auf eine hydrolytische Spaltung der unstabilen Ester der Oxycellulose zurückzuführen. Diese Erscheinung gestattet eine qualitative Bstimmung unstabiler Salpetersäureester und ist wie folgt auszuführen:

5 g trockene oder die entsprechende Menge nasse Schießwolle werden in eine Pulverflasche mit 100 ccm 1 prozent. Salzsäure und 5 ccm Jodzinkstärkelösung

zusammengebracht, von Zeit zu Zeit umgeschüttelt und das Auftreten einer Blaufärbung beobachtet. Bei einem Versuche fing die Flüssigkeit nach 35 Minuten an, sich schwach blau zu färben, wurde nach 45 Min. deutlich blau und nach 60 Min. intensiv blau. Die Stärke der Salzsäure ist bei dieser Prüfung von Bedeutung, denn als bei derselben Wolle 100 ccm 0,1-prozent. Salzsäure angewendet wurde, war die Flüssigkeit nach 1 Stunde noch farblos und fing erst nach 2½ Stunden an schwach blau zu werden.

In einer Schießwollfabrik war es üblich, die gemahlene Schießwolle so lange mit kaltem Wasser zu waschen, bis bei einer Prüfung mit 0,1 prozent. Salzsäure und Jodkaliumstärkelösung, wie eben beschrieben, keine Blaufärbung mehr eintrat. Das ist aber keine Prüfung auf unstabile Salpetersäureester, sondern eine kolorimetrische Prüfung auf Oxydationsstufen des Stickstoffs nach Tromsdorf[1]). Es wird lediglich festgestellt, ob die geringen Mengen HNO_3 und HNO_2, die beim letzten Kochen abgespalten waren, aus der Schießwolle herausgewaschen sind. Deshalb kann eine unstabile Nitrocellulose wohl der nassen Jodkalium- oder Jodzinkprobe mit 0,1 prozent. Salzsäure genügen, nicht aber der Stabilitätsprüfung bei 132 Grad.

Bei Verwendung stärkerer H Cl (1 %) verläuft die Reaktion anders. Es findet eine hydrolytische Spaltung der unstabilen Salpetersäureester (der Oxyzellulose) statt, was an einer Blaufärbung der Jodzinkstärkelösung zu erkennen ist.

Beim Arbeiten im Laboratorium wurde nach halbstündiger Einwirkung der Mischsäure die Nitrocellulose mit der Säure auf eine große Nutsche geschüttet, die Säure durch Abpressen soweit als möglich entfernt, die saure Wolle in kleinen Mengen in einen großen Behälter mit kaltem Wasser geworfen und rasch untergetaucht. Es wurde nun in fließendem Wasser so lange gewaschen, bis Lackmuspapier nicht mehr gerötet wurde. Ein bis auf den Boden des Behälters reichender Glasheber, unten mit einem kleinen Büch-

[1]) Classen, Analytische Chemie, Bd. II, S. 95, 148.

nertrichter versehen, führte das saure Wasser ständig ab; die feinen Oeffnungen im Trichter ließen wohl Wasser, jedoch keine Fasern durch, so daß sich in fließendem Wasser gut waschen ließ.

Die Nitrocellulose wurde dann in einem kleinen Laboratoriumsholländer gemahlen. Derselbe hatte eine Messerwalze aus Bronze von 140 mm Durchmesser, so daß bei einer Tourenzahl von 1000 pro Minute eine Umfanggeschwindigkeit von 7,33 m pro Sekunde erreicht wurde. Ein großer Betriebsholländer der Firma Karl Krafft & Söhne in Düren hat einen Messerwalzendurchmesser von 800 mm, so daß sich bei einer Tourenzahl von 200 pro Minute eine Umlaufgeschwindigkeit von 8,4 Sekundenmeter ergibt.

Nach der Mahlung, die für Baumwolle eine andere Zeit erfordert als für Holzzellstoffe, kam der feine Brei in ein großes Becherglas, das in einem emaillierten Topf auf einer Korkscheibe stand; nach Zusatz von heißem Wasser wurde dann durch Einleiten von Dampf gekocht. Ein eingebautes Rührwerk sorgte für gute Durchmischung. Alle 2—3 Stunden wurde die Kochung unterbrochen, der Schießwollbrei abfiltriert und mit frischem Wasser unter ev. Zusatz von Salzsäure oder Soda weiter gekocht. Diese Art der Stabilisierung, welche der Arbeitsweise in den Schießwollkochern[1]) der Firma Karl Krafft & Söhne in Düren nachgebildet ist, hatte aber den Nachteil, daß eine ständige Aufsicht notwendig war und andere Arbeiten nicht nebenbei ausgeführt werden konnten. Blieb mal das Rührwerk stehen, so wurde der Nitrozellulosebrei zu leicht aus dem Becherglase herausgeschleudert; auch verschiedenes Springen des Glases ließ es zweckmäßig erscheinen, in anderer Weise zu arbeiten. In zwei Fällen wurden die Waschwässer von der Stabilisierung gemahlener Schießwolle aus Nitrierpapier und aus Natronstoff untersucht. Um vergleichende Werte zu erhalten, wurde nach der Kochung immer auf das gleiche Flüssigkeitsvolumen aufgefüllt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich in den Tabellen Nr. 17 und 18.

---

[1]) Escales, Schießbaumwolle, S. 125 126.

Tabelle Nr. 17.

Untersuchung der Waschwässer bei der Stabilisierung von Schießwolle aus Natronstoff auf Schwefelsäure.

Lfd. Nr. der Kochung	Dauer der Kochung in Stunden		Zusatz zur Kochung	Gramm H_2SO_4 in 1000 ccm	Bemerkung
	einzeln	in Summa			
1	6	6	—	0,2?34	Bei der ersten Kochung machte sich ein Geruch nach Methylamin bemerkbar
2	6	12	HCl	0,0445	
3	6	18	Na_2CO_3	0,01612	
4	4½	22½	„	0,00894	
5	4½	27	„	0,00713	
6	5	32	„	0,01021	
7	4	36	—	0,00755	
8	6	42	—	0,0133	
9	4½	46½	—	0,00853	
10	6	52½	—	0,0107	
Bleiche mit Chlorkalk; verschiedene kalte Wäschen (ohne Thiosulfat).					
11	4½	57	—	0,01049	
12	6	63	—	0,01694	
13	5	68	—	0,00671	

Eine Bestimmung der Schwefelsäureester konnte nicht mehr gemacht werden, da beim Mahlen zu viel Verluste gewesen waren und infolgedessen nicht mehr genügend Substanz zur Verfügung stand.

Die Stabilität betrug:

1.33 ccm NO in 1 Stunde,
3.83 ccm NO in 2 Stunden.

Tabelle Nr. 18.

Untersuchung der Waschwässer bei der Stabilisierung der Schießwolle aus Nitrierpapier auf Schwefelsäure.

Lfd. Nr. der Kochung	Dauer der Kochung in Stunden		Zusatz zur Kochung	Gramm H_2SO_4 in 1000 ccm
	einzeln	in Summa		
1	2	2	—	0,1511
2	2	4	H.Cl	0,02819
3	2	6	Na_2CO_3	0,01964
4	2	8	—	0,0176
5	2	10	—	0,00816
6	1	11	—	0,00284
7	1	12	Na_2CO_3	0,00788
8	1	13	„	0,00340
9	1	14	„	0,00536
10	1	15	„	0,00536
11	1	16	—	0,00592
12	5	21	HCl	0,01782
13	4½	25½	Na_2CO_3	0,01390
14	4	29½	—	0,01138
15	4½	34	—	0,01054
16	6	40	—	0,00886
17	5	45	—	0,00788
18	5	50	—	0,01110
19	6½	56½	—	0,00802
20	4	60½	—	0,00326
21	6½	67	—	0,00536

Die Nitrocellulose hatte noch 0,249 % H_2SO_4.
Die Stabilität betrug:

1.33 ccm NO in 1 Stunde
und 3.715 ccm NO in 2 Stunden.

Das abgeänderte Stabilisierungsverfahren bestand darin, daß die Nitrocellulose nicht mehr nach, sondern vor dem Mahlen gekocht wurde, wie das auch in der Technik üblich ist. Nach der kalten Wäsche kam die Nitrocellulose in einen Beutel aus weitmaschigem Stoff (sog. Kongreßstoff) und wurde so in einen emaillierten Topf gehängt. Sie wurde einmal mit heißem Wasser gewaschen und dann gekocht: zuerst 6mal 2 Stunden und dann noch 88 Stunden, wobei alle 4—5 Stunden das Wasser gewechselt und beim 1. bis 4. Mal 1 g Soda auf 100 g Nitrocellulose zugegeben wurde.

Dann folgte die Zerkleinerung im Holländer. Der Nitrocellulosebrei hatte nach der Mahlung eine dunklere Färbung, vom feinsten Bronzestaub der Messerwalzen des Holländers herrührend. Um diesen zu entfernen, wurde die Nitrocellulose in der Kälte mit 1prozentiger Salzsäure gewaschen. Hierbei wurde folgendes beobachtet: Hatte der Brei etwa $^1/_2$ Stunde mit der verdünnten Säure gestanden, so färbte sich die Flüssigkeit grünlich und deutlicher Geruch nach Stickoxyden trat auf. Diese Erscheinung wird darauf zurückzuführen sein, daß die Salzsäure das Kupfer zu Kupferchlorür löst und dieses den Salpetersäureester (wie bei der N-Bestimmung nach Schulze-Thiemann) reduziert. Merkwürdig ist allerdings, daß diese Reduktion in so verdünnter Lösung vor sich geht; man kann aber annehmen, daß noch nicht gelöstes Kupfer als Katalysator beschleunigend wirkt. Ohne Gegenwart von Kupfer wird stabile Nitrocellulose weder von kalter noch von kochender 1 prozent. Salzsäure zersetzt, wenigstens nicht mehr als von kochendem Wasser. Baumwollnitrocellulose verhält sich allerdings anders als Nitrocellulose aus Holzzellstoffen. Wurden beide je $6^1/_2$ Stunden mit derselben Menge Wasser gekocht, so betrug die Azidität des Waschwassers bei der Baumwollnitrozellulose 1,25 ccm $^1/_{10}$ normal NaOH, bei der Holzzellulose jedoch 7,5. ccm.

Bei der Untersuchung des Waschwassers einer Baumwollnitrocellulose, die 12 Stunden im Holländer gemahlen war, zeigte sich eine bemerkenswerte Erscheinung, auf die besonders hingewiesen werden soll,

weil sie zeigt, wie vorsichtig man bei der Beurteilung von chemischen Vorgängen sein muß. Bei der Prüfung auf Azidität diente als Indikator alizarinsulfosaures Natrium, das gegen CO_2 und H_2S unempfindlich ist, durch Alkalien rot und durch Säuren grünlich gelb gefärbt wird. Das Waschwasser mußte sauer sein (wie sich später zeigte, brauchten 100 ccm mit Phenophtalein 1,7 ccm $^1/_{10}$ normal NaOH), trotzdem färbte es sich auf Zusatz des Indikators rot. Diese zuerst sehr auffallende Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß die Nitrocellulose von den Bronzemessern des Holländers geringe Mengen Kupfer aufgenommen hatte und das alizarinsulfosaure Natrium sich mit diesem zu alizarinsulfosaurem Kupfer von roter Farbe umsetzt. Gibt man zu destilliertem Wasser eine Spur Kupfersulfatlösung, so tritt auch bei sehr starker Verdünnung auf Zusatz des alizarinsulfosauren Natriums eine intensiv rote Färbung ein. Man kann also Flüssigkeiten, die nur Spuren Kupfer enthalten, mit diesem Indikator nicht titrieren.

In einem Falle wurde die Kupfermenge bestimmt, die durch 7stündiges Mahlen von Baumwollnitrocellulose in den Brei übergegangen war, es waren 0,6351 g d. h. 0,6685 % bezogen auf Nitrocellulose.

Nachdem also, wie oben beschrieben, das Kupfer mit verdünnter Salzsäure herausgewaschen war, wurde der Nitrocellulosebrei durch ein engmaschiges Sieb getrieben (entsprechend dem Knotenfänger des Betriebes), einige Male kalt, dann 4 mal je eine Stunde bei 50/60 Grad und zum Schluß so lange kalt gewaschen, bis das Waschwasser sich bei einer Prüfung mit Jodzinkstärkelösung und Diphenylaminschwefelsäure frei von Salpetersäure und salpetriger Säure erwies. Diese Prüfung wurde wie folgt ausgeführt:[1])

Mit Jodzinkstärkelösung.

Die Nitrocellulose blieb über Nacht mit 2 Liter destilliertem Wasser stehen. 100 ccm des filtrierten Wassers wurden in einem Becherglase mit 10 ccm $^1/_5$ normaler Salzsäure und 10 ccm Jodzinkstärke-

[1]) Siehe auch **Classen**, Analyt. Chemie, Bd. II, S. 95, 148. **Medikus**, S. 129.

lösung[1]) versetzt, durchgeschüttelt und in ein Reagenzglas von 30 mm Durchmesser und ca. 200 mm Höhe eingefüllt. In der Aufsicht wurde das Auftreten einer Blaufärbung beobachtet.

Mit Diphenylamin.

5 ccm Waschwasser wurden in einem Reagenzglase von ca. 25 mm Durchmesser und ca. 160 mm Höhe mit 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt und nach dem Abkühlen 3 Tropfen Diphenylaminschwefelsäure 1 : 100 zugegeben. In der Aufsicht wurde das Auftreten einer Blaufärbung beobachtet. Es ist darauf zu achten, daß das Waschwasser für diese Untersuchung vollkommen frei von Nitrocelluloseteilchen ist, deren Durchgehen durch das Filter man mit Sicherheit vermeiden kann, wenn man dem Wasser vor dem Filtrieren Salzsäure zusetzt. Nitrocellulose reagiert bekanntlich mit Schwefelsäure in derselben Weise wie ein Nitrat, z. B. $NaNO_3$, daher muß ihr Durchgehen durch das Filter, das bei der kolloidalen Beschaffenheit in neutraler Lösung gerne stattfindet, durch Filtration in saurer Lösung vermieden werden, da durch die Salzsäure das Hydrosol in das Hydrogel übergeht. Die Gegenwart von Salzsäure beeinträchtigt die Reaktion nicht, sie wird im Gegenteil hierdurch noch empfindlicher[2]). Wurde das Waschwasser bei diesen Prüfungen innerhalb einer Stunde nicht blau, so wurde die kalte Wäsche beendet.

Auffallender Weise wurde bei den Stabilisierungsversuchen im Laboratorium gefunden, daß Nitrocellulose aus Baumwolle, bei einer Kochdauer, die im Betriebe ein stabiles Produkt ergab, in keiner Weise den Anforderungen an Beständigkeit entsprach (NO = Abspaltung in 1 St. 7,04 ccm). Da das Ausgangsmaterial ein sehr reines war, so konnte die Ursache dieser auffallenden Erscheinung nur darin zu suchen sein, daß im Laboratorium nicht alle Arbeitsbedingungen des Betriebes eingehalten waren. Untersucht man daraufhin den Arbeitsgang, so findet man, daß nur das Nicht-

---

[1]) Bereitung siehe Anhang.
[2]) Ztschr. f. analyt. Chemie, 1899, Bd. 38, S. 429.

abzentrifugieren der Säure nach der Nitrierung die Ursache sein kann. In der Technik ist das etwas so selbstverständliches, daß die Bedeutung dieses Vorganges für die Stabilisierung von Nitrocellulose kaum genügend gewürdigt wird. Man denkt in erster Linie daran, möglichst viel Säure wieder zu gewinnen.

In einer älteren Beschreibung der Fabrikation von Schießwolle aus dem Jahre 1871 [1]) findet sich allerdings eine Stelle, aus der zu entnehmen ist, daß man den schädlichen Einfluß durch unsachmäßige Behandlung der Schießwolle unmittelbar nach dem Ausschleudern auf die Qualität des Produktes erkannt hatte. Es heißt da: nach dem Ausschleudern taucht man die Schießwolle in sehr kleinen Quantitäten rasch in ein großes Volumen Wasser. Man bezweckt dadurch, die in der Schießwolle zurückgehaltene Säure so rasch mit Wasser zu verdünnen, daß eine Erhitzung und durch dieselbe veranlaßte heftige oxydierende Wirkung der Salpetersäure auf Schießwolle vermieden wird, eine Wirkung, welche selbst bei kürzester Dauer einen nachteiligen Einfluß auf die Qualität und vielleicht auch auf die Haltbarkeit des Produktes ausüben würde. Die Einführung dieser Vorsichtsmaßregel und die lang fortgesetzte Digestion der Schießwolle mit einem beträchtlichen Ueberschuß an Säure (gemeint ist hiermit die Nachnitrierung in Töpfen) bilden die hervorragende Verbesserung, welche v. Lenk an dem Schönbeinschen Prozesse angebracht hat.

Wir sehen also, daß hier auf die sachgemäße Behandlung der sauren Schießwolle nach dem Ausschleudern hingewiesen wird. Die Bedeutung des Zentrifugierens an sich als Faktor für die Stabilisierung ist nicht erkannt; man warnt nur davor, größere Quantitäten saure Schießwolle auf einmal zu tauchen.

Wie bereits geschildert, wurde beim Arbeiten im Laboratorium die Nitrocellulose nach der Nitrierung mit der Säure auf eine Nutsche geschüttet, letztere so gut wie möglich abgepreßt und die saure Wolle in kleinen Portionen in einen großen Behälter mit kaltem Wasser geworfen. Hierbei konnte zuweilen beob-

---

[1]) **Wagners Jahresberichte, 1871, S. 305.**

achtet werden, wie sich um die saure Wolle eine gelbe Wolke bildete als Folgeerscheinung der sich zersetzenden Salpetersäure. Die unter Wärmeentwicklung in der Faser einsetzende Oxydation durch die Salpeter- resp. Untersalpetersäure muß natürlich bei der Baumwolle, welche infolge ihrer physikalischen Beschaffenheit mehr Säure zurückhält, stärker sein, als bei den in Papierform nitrierten Holzzellstoffen. Und in der Tat waren auch die Nitrozellulosen aus den unreinen Holzzellstoffen leichter zu stabilisieren, als aus der reinen Baumwolle. Bei ersteren wurde mit 100stündiger Kochdauer eine gute Stabilität erreicht, bei letzterer nicht.

Diese oxydierende Wirkung der Zersetzungsprodukte der Salpetersäure ließe sich durch ein Verdrängen der Nitriersäure mit Schwefelsäure verhindern, wie das nach dem Patent Claessen[1]) geschehen soll.

Von größter Bedeutung ist dieses Verdrängen aber in bezug auf die Wiedergewinnung der in der Abgangsäure enthaltenen Salpetersäure, die durch Abzentrifugieren nicht entfernt werden kann und beim Waschen verloren geht. Diese Säuremenge beträgt[2]) ungefähr 1,6 kg pro 1 kg Baumwolle oder 0,45 kg HNO_3, wenn angenommen wird, daß die Abgangsäure 28 % HNO_3 enthalte. Eine Fabrik, die täglicz 1000 kg Baumwolle verarbeitet, würde also pro Tag 450 kg HNO_3 wiedergewinnen. Wenn das Verfahren auch noch nicht genügend betriebstechnisch durchgebildet ist, so wird sich doch im Laufe der Zeit durch die gesammelten Erfahrungen eine brauchbare Arbeitsweise entwickeln.

Waren obige Ueberlegungen richtig, so mußten die Unterschiede in der Kochdauer und die Schwierigkeiten, Schießwolle aus Baumwolle zu stabilisieren, verschwinden, sobald letztere in Papierform zur Nitrierung gelangte. Tatsächlich ergab sich auch, daß in diesem Falle mit einer 100stündigen Kochdauer eine sehr gute Beständigkeit der Schießwolle erhalten wurde. (Abspaltung 1,4 ccm NO in 2 Stunden).

---

[1]) D. R. P. 200262 vom 22. V. 1906.
[2]) Nach einem Prospekt der Maschinenfabrik Selwig & Lange.

Zur Ueberführung der Baumwolle in die Papierform wurde diese bei den ersten Versuchen zunächst 4 Stunden im Holländer kalt gemahlen, der Stoffbrei durch einen Sortierer geschickt, und dann auf einer Nutsche Blätter geformt. Diese hatten aber nicht den weichen Griff, wie Baumwollpapier des Handels, sie waren hart und hornig. Eine Probenitrierung ergab, daß sich nur zum geringen Teil Nitrocellulose gebildet hatte. Mit konzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, verkohlte die Masse und gab in Wasser geschüttet einen schwarzen Brei, während aus Nitrocellulose bei der gleichen Behandlung eine braungelbe Lösung entstand. Beim Uebergießen mit Aceton trat keine Lösung ein; wurde die Flüssigkeit nach 24 Stunden abgeschüttet, so trübte sie sich beim Vermischen mit Wasser, ein Zeichen dafür, daß in geringem Maße doch eine Esterefizierung stattgefunden hatte.

Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß das Baumwollpapier zu viel totgemahlene Cellulose enthielt, die sich, wie die Probenitrierung ergab, nicht mehr nitrieren läßt. Bisher war nur bekannt, daß sie eine größere Hygroskopizität habe, als reine Cellulose [1]).

Um eine bessere Durchnitrierung zu erreichen, mußte also darnach gestrebt werden, das Totmahlen der Cellulose zu vermeiden. Das wurde dadurch erreicht, daß die Baumwolle eine Stunde lang mit warmem Wasser von ca. 50 Grad (unter Einleiten von Dampf) gemahlen wurde. Wurde das hieraus hergestellte Papier nitriert, so zeigten sich die oben genannten Schwierigkeiten behoben. Da in der Pulver- und besonders in der Zelluloidindustrie viel Baumwollpapier nitriert wird, so ist es doch sicher von Interesse zu wissen, ob dasselbe nicht einmal einen größeren Gehalt an totgemahlener Zellulose enthalte. Nach dem oben Gesagten würde die Feststellung in der Weise erfolgen können, daß man eine Probenitrierung vornimmt und in der Nitrocellulose die fremden Beimengungen resp. unnitrierte Wolle bestimmt. Durch Vergleich mit anderen Papieren ließe sich dann ein Rückschluß auf einen Gehalt an totgemahlener Cellulose machen.

[1]) Schwalbe, Chemie der Cellulose. S. 15.

Die Schwierigkeiten in der Stabilisierung durch Bildung von Nitrooxycellulose können auch bei fabrikmäßiger Herstellung auftreten, wenn die Nitrocellulose nach der Nitrierung nicht genügend zentrifugiert wird. Beim Thomsonschen Verdrängungsverfahren dürften sie immer vorhanden sein. Theoretisch soll beim Verdrängen der Säure mit Wasser kein Vermischen derselben stattfinden. In der Praxis wird das nie der Fall sein; je nach der Geschicklichkeit in der Bediehung der Apparatur wird sich eine kleinere oder größere Zone bilden, in der Oxydation eines kleinen Teiles der Nitrocellulose zu Nitrooxycellulose stattfinden muß. Solche Nitrocellulose ist aber schwieriger zu stabilisieren, ein weiterer Nachteil des Systems, der zu den von Delpy[1]) hervorgehobenen noch hinzukommt.

Für einige Verwendungszwecke in der Industrie wurde die Nitrocellulose früher getrocknet. Während sie aber in feuchtem Zustande gegen Schlag, Stoß und Reibung höchst unempfindlich ist, ist sie im trockenen Zustande hiergegen äußerst empfindlich, so daß das Trocknen mit der allergrößten Vorsicht geschehen muß. Aus diesem Grunde vermeidet man es, wo es möglich ist, und verdrängt das Wasser mit Alkohol. Man umgeht so den gefährlichen Trockenprozeß und hat außerdem noch den Vorteil, daß der Alkohol unstabile Produkte aus der Nitrocellulose herauslöst. Es sind das die Stoffe, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Fette, Harze, Wachs und Zuckerarten entstehen. Diese Tatsache ist schon lange bekannt gewesen. So schrieb schon Abel im Jahre 1867, daß Alkohol aus der Schießwolle nur etwas weniger als 1 % einer stickstoffhaltigen, sauren Substanz herauslöst, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf die harzigen und fremden Bestandteile der angewandten Baumwolle gebildet wird[2]). Bergmann und

---

[1]) a. a. O.

[2]) Ztschr. f. Chemie von Beilstein, Fittig und Hübner, X. 1867, Bd. III, S. 511.
Ueber die Bereitung und Zusammensetzung der Schießwolle von F. A. Abel.

Jung[1]) fanden, daß Nitrocellulose, die bei 1 stündigem Erhitzen auf 132 Grad 11,7 ccm NO abspaltete, nach der Alkoholbehandlung nur noch weniger als 2 ccm bei 2 stündigem Erhitzen abgab; eine zweite, die in 1/2 Stunde 7,8 abspaltete, nach der Alkoholwäsche nur noch 1,9 ccm[2]).

Diese Zahlen zeigen, welch günstige Wirkung die Alkoholextraktion auf die Stabilität der Nitrocellulose hat. Bei den Holzzellstoffen, die verhältnismäßig viel Harz und Fett enthalten, wird die Alkoholbehandlung erst recht günstig wirken. Es wäre aber falsch, die Alkoholbehandlung als ein Universalmittel zur Gewinnung stabiler Nitrocellulosen hinzustellen und dieselben, weil sie später alkoholisiert werden, kürzere Zeit zu kochen, da nach der Wasserverdrängung mit Alkohol doch ein stabiles Produkt erhalten wird. Wohl werden durch Alkohol unstabile Körper entfernt, nicht aber die unbeständigen Nitrooxycellulosen, wie die angestellten Untersuchungen ergeben haben:

1. Schießwolle aus Baumwolle, nicht gekocht, jedoch nach dem Mahlen solange kalt gewaschen, bis das Waschwasser mit Jodzinkstärkelösung und Diphenylaminschwefelsäure in einer Stunde nicht mehr blau wurde, dann mit Alkohol extrahiert, spaltete in 1/4 Stunde 6,08 ccm NO ab.

2. Schießwolle aus Baumwolle 56 Stunden gekocht, kalt gewaschen und mit Alkohol extrahiert, 7,04 ccm NO in einer Stunde.

3. desgl. 74 Stunden gekocht, 5,59 ccm NO in 2 Stunden.

4. desgl. 100 Stunden gekocht 3,51 ccm NO in 2 Stunden.

Bei der Alkoholisierung ist zu berücksichtigen, daß die Nitrocellulosen nicht absolut unlöslich in Alkohol sind, sie können unter Umständen einen hohen Prozentsatz Alkohollösliches enthalten. Diese Löslichkeit ist nach Schwarz[3]) von verschiedenen Faktoren

---

[1]) Ztschr. f. ang. Ch. 1904, S. 1022.

[2]) Siehe auch Langenseidt, Beiträge zur Kenntnis der unstabilen Cellulosenitrate. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1914, S. 54.

[3]) Kunststoffe, 1913, S. 341, 370.

abhängig, und zwar sei der Bleichgrad, die Zusammensetzung und Temperatur der Nitriersäure, die Nitrierzeit, die Art der Vorbehandlung der Cellulose und die Reinheit des Alkohols von Einfluß. Die Löslichkeit sei größer für Nitrocellulosen aus gebleichtem Rohmaterial, ferner für solche, die mit größerem Wassergehalt der Nitriersäure und bei erhöhter Temperatur gewonnen seien. Bezüglich der Nitrierzeit hat er gefunden, daß die Löslichkeit während der Nitrierung anfangs regelos ab- und zunimmt und erst nach einem 40/50 Minuten dauernden Auf- und Abschwanken nach Ueberschreiten eines Löslichkeitsmaximums anfängt, in regelmäßiger Weise abzusteigen und in größtenteils alkoholunlösliche Nitrocellulose überzugehen. Die Löslichkeit sei dann noch von der Grädigkeit des Alkohols abhängig, sie sei bei absolutem am stärksten und bei 95 % schon ca. $^1/_5$ geringer.

In der Industrie sind für den Verdrängungsprozeß zwei Verfahren üblich: Das Preßverfahren und das Zentrifugenverfahren [1]). Dem letzteren Verfahren wird nach Schwarz der Vorzug gegeben, da die Nitrocellulose lockerer bleibe und es auch nicht im Interesse des Betriebes liege, das Produkt möglichst alkoholfrei zu erhalten. Sowohl bei der Herstellung des Pulvers wie des Zelluloids müsse ein gewisser Prozentsatz Alkohol bleiben, zu dem man in dem einen Falle Aether, im anderen Kampfer gibt. Auch sei die Löslichkeit beim Preßverfahren größer, als beim Zentrifugenverfahren.

Da, wie schon hervorgehoben, die Wasserverdrängung durch Alkohol gleichzeitig ein Stabilisierungsprozeß ist, so wurde die Nitrocellulose in Anlehnung an die Arbeitsweise der Technik nach beendigter Wäsche wie folgt behandelt:

Die Nitrocellulose wurde auf einer Nutsche scharf abgesaugt und dann in einer großen Pulverflasche mit 750 ccm 95/96 % Alkohol etwa 1 Stunde geschüttelt, hierauf abfiltriert, scharf abgesaugt und die Behandlung mit der gleichen Menge Alkohol wiederholt. Die vereinigten Filtrate wurden bis auf einen kleinen Rest

---

[1]) Schwarz, Kunststoffe, 1913, S. 421.

abdestilliert, dieser in einer gewogenen Glasschale verdampft und im Wassertrockenschrank getrocknet.

Der Rückstand wurde gewogen, mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 in der Wärme aufgenommen und bei einigen Proben eine Schwefelsäurebestimmung in der Weise gemacht, wie das später bei der Schwefelsäurebestimmung in Nitrocellulose beschrieben wird. 100 ccm des Destillates wurden mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge auf Azidität geprüft unter Verwendung von alizarinsulfosaurem Natrium als Indikator, welches gegen die vom Alkohol aufgenommene Kohlensäure unempfindlich ist. Die Reaktion war immer neutral (bei 1 Tropfen trat Rosafärbung ein). Außerdem wurde der Alkohol mit Jodzinkstärkelösung und Diphenylaminschwefelsäure auf Salpetersäure und salpetrige Säure geprüft. Diese waren nie nachzuweisen, selbst nach 1 Stunde trat keine Blaufärbung ein. Dieses günstige Ergebnis war nur dadurch zu erreichen, daß nach den Kochungen eine Reihe kalter Wäschen (bis zu 40) folgten; Nitrocellulosen sind nicht unempfindlich gegen kochendes Wasser, solche aus Holzzellstoffen werden mehr angegriffen, als solche aus Baumwolle, wie schon an anderer Stelle dieser Arbeit zahlenmäßig bewiesen wurde. Infolgedessen müssen die geringen Säuremengen, die sich beim Kochen abspalten, wieder entfernt werden; das ist nur durch kalte Wäschen möglich.

Um das bei der Verdrängung aufgenommene Wasser zu binden und den Alkohol zu konzentrieren, wurde demselben 200 g gebrannter Kalk zugegeben, 2 Tage stehen gelassen und dann destilliert.

Die Daten, welche bei der Alkoholextraktion erhalten wurden, sind in Tabelle Nr. 19 zusammengestellt.

Wir finden hier in den Schießwollen aus Baumwolle eine Alkohollöslichkeit von 0,41—0,98 % und bei denen aus Holzcellulose von 0,18—1,88 %.

Wie bereits erwähnt, wurde der Alkohol, welcher zur Wasserverdrängung aus den Schießwollen gedient hatte, durch Destillation über Kalk wieder konzentriert. Im Großbetriebe dient hierzu die Rektifizierkolonne. Man hat nun in der Zelluloidindustrie beobachtet, daß beim Destillieren dieses nitrocellulosehaltigen Alkohols

Tabelle Nr. 19.

Extraktion der Schießwollen mit Alkohol

Nr.	Schießwolle aus:	g S. W.	Rückstand in g	Rückstand in %	% H_2SO_4 im Rückstand	Bemerkungen
I	Nitrierpapier	90	0,5866	0,65	7,19	67 Std. gekocht
I	„	90	0,1515	0,18	2,96	83 Std. gekocht während der 68 bis 71. mit 1% H. Cl
I	„	150	1,2506	0,83	nicht ermittelt	100 Std. gekocht
II	Aspe	71	0,5852	0,82		100 „ „
III	Mitscherlich	71	1,2790	1,80	0,70	100 „ „
VI	Ritter-Kellner	78	052,20	0,67	nicht ermittelt	100 „ „
VIII	Natronstoff	42	0,7903	1,88	1,50	68 „ „ gebleicht
VIII	„	86	1,3789	1,64	0,72	100 Std. gekocht
XI	Baumwolle	103	0,4253	0,41	3,10	nicht gekocht
XI	„	95	0,4491	0,47	3,40	56 Std. gekocht
XI	„	96	0,5637	0,59	2,41	74 „ „
XI	„	90	0,8863	0,98	1,50	gebleicht
XI	„	155	0,8595	0,55	nicht ermittelt	100 Std. gekocht
XI	Baumwollpapier	95	0,4750	0,50		100 „ „

salpetrige Säure im Destillat auftritt [1]). Die Kupferwände des Destillierapparates wurden stark angegriffen. Durch einen „gehörigen" Zusatz von Soda vor Beginn der Destillation konnte diesem Uebel abgeholfen werden, doch hatten alle Versuche, mit chemischen Neutralisationsmitteln schon nach einmaliger Destillation ein säurefreies Destillat zu erhalten, zu keinem ein-

[1]) Schwarz, Ueber das Rektifizieren eines Nitrocellulose enthaltenden Alkohols. Kunststoffe, 1913, S. 445.

wandfreien Resultat geführt; denn troz aller Neutralisationsmittel entwichen bei der Zersetzung der Nitrocellulose ein Teil der Stickoxyde. Diese wurden im Destillationsapparat von den Alkoholdämpfen mit fortgerissen und bei der Kondensation in der Vorlage niedergeschlagen, so daß das säurehaltige Destillat erst neutralisiert und dann noch einmal destilliert werden mußte. Als Ursache dieser Erscheinung wird die Zersetzung gewisser Verunreinigungen der im Alkohol gelöst gewesenen Nitrocellulosen angenommen. Es sei möglich, daß es sich hierbei um Cellulosenitrate handele, die durch den Kaltwasserwaschprozeß allein nicht entfernt würden.

Berl und Delpy[1]) untersuchten den Rückstand, welcher bei der Rektifikation des zur Wasserverdrängung und Extraktion von Pulverwolle verwendeten Alkohols zurückblieb. Derselbe war ihnen in größerer Menge von einer Pulverfabrik zur Verfügung gestellt worden. Sie fassen die Resultate ihrer Untersuchungen wie folgt zusammen:

Aus durch einfachen Kochprozeß stabilisierten Cellulosenitraten lassen sich mittels Alkohol Produkte isolieren, welche teilweise neben der Alkohollöslichkeit auch Aetherlöslichkeit aufweisen. Diese Produkte sind wahrscheinlich Salpetersäure- resp. Salpetrigsäureester stark abgebauter Cellulosenitrate und zeichnen sich durch ihren niedrigen Verpuffungspunkt aus.

Wir sehen aus den angeführten Untersuchungen von Schwarz, Berl und Delpy, daß Nitrocellulose für Zelluloid einen anderen Reinigungsprozeß durchmacht, als solche für rauchschwaches Pulver. Da nach den Mitteilungen von Schwarz die Nitrocellulose für Zelluloid nur kalt gewaschen wird, ist es erklärlich, daß der zur Wasserverdrängung benutzte Alkohol bedeutend mehr Stoffe enthalten muß, welche bei der Destillation salpetrige Säure abspalten, als bei der Nitrocellulose für rauchschwaches Pulver. Durch den Stabilisierungsprozeß sollen bekanntlich Säuren und unstabile Stoffe entfernt werden; da es möglich ist, der Pulverwolle auf diese Weise eine hohe Stabilität

---

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1913, S. 129.

zu geben, so muß das natürlich auch bei Zelluloidwolle zu erreichen sein. Wenn es nicht geschieht, so müssen besondere Gründe hierzu vorliegen. Man wird das auch verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die Celluloidindustrie im Kampfer, welcher der Collodiumwolle bis zu 35 % zugesetzt wird, einen Stabilisator besitzt, welcher der Pulverindustrie fehlt. Kampfer reagiert leicht mit Salpetersäure und salpetriger Säure unter Bildung stabiler Körper. So wird es erklärlich, daß man bei der Zelluloidwolle keine so große Sorgfalt auf den Reinigungsprozeß anwenden zu müssen glaubt, wie bei Pulverwolle und sich, wie Schwarz angibt, mit kalten Wäschen begnügt. Häufige Unglücksfälle durch Selbstentzündung von Films, bei denen viele Menschenleben zu beklagen waren, lassen aber die Frage berechtigt erscheinen, ob nicht auch für Zelluloidwolle eine größere Stabilität, wie sie nur durch einen Kochprozeß erreicht werden kann, behördlicherseits zu verlangen sei. Als Ursache der Selbstzersetzung ist die ungenügende Stabilität anzusehen und sei im Zusammenhange hiermit auf die Untersuchungen von Will[1]) über Zelluloid hingewiesen, aus denen hervorgeht, daß damals Nitrocellulosen aus der Zelluloidindustrie zur Untersuchung vorlagen, die so wenig haltbar waren, daß sie schon nach kurzer Zeit in Zersetzung übergingen. Will weist darauf hin, daß die Zelluloidindustrie eine ähnliche Entwicklung durchzumachen habe, wie die Industrie der gelatinierten Pulver, insofern, als man der Stabilität und den Mitteln und Wegen, wie diese zu erreichen sei, mehr und mehr größere Aufmerksamkeit zuwende. Es wird dann auch auf die Bedeutung des Kampfers als Stabilisator hingewiesen, der dem Pulver völlig fehle. Aus Untersuchungen von Piest[2]) ergibt sich, daß Collodiumwolle, aus schlechtem Zelluloid isoliert, bei 132 Grad, das in Stücke geschnittene Material bei 169 verpuffte. Im Apparat von Obermüller explodierte die Collodiumwolle bei 135 Grad nach 1 Minute. Bei einem derartig schlecht gereinigten Produkt kann natürlich auch ein Stabilisator, wie

[1]) Ztschr. f. ang. Ch. 1906, S. 1377.
[2]) Piest, das Zelluloid, S. 64.

Kampfer, eine Selbstzersetzung nicht verhindern.

In der Zelluloidindustrie wird die Nitrocellulose nach dem Mahlen mit Kaliumpermanganat gebleicht. Um festzustellen, welche Wirkung die Bleiche auf die Eigenschaften der Nitrocellulose hat, wurden 2 Schießwollen aus Baumwolle und Natronstoff mit Chlorkalk behandelt.

Zur Herstellung der Bleichflüssigkeit wurden 100 g Chlorkalk in einer Reibschale mit wenig Wasser zu einem feinen Brei zerrieben, in ein hohes Becherglas gespült und auf 1 Liter aufgefüllt. Am nächsten Morgen wurde die klare Flüssigkeit abgezogen und auf ihren Chlorgehalt untersucht. Derselbe wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ normaler Thiosulfatlösung zu 20,38 g im Liter ermittelt.

Die Schießwolle wurde mit wenig Wasser in ein Becherglas gespült, 250 ccm Wasser und 150 ccm Chlorkalklösung zugegeben und $5^1/_2$ Stunden am Rührwerk der Einwirkung der Bleichflüssigkeit ausgesetzt. Die Temperatur war anfangs 18,5 Grad, stieg in zwei Stunden auf 20 und wurde dann bis 30/35 Grad gesteigert. Während der letzten Stunde wurde etwas verdünnte Salzsäure zugegeben. Bei der Schießwolle aus Natroncellulose ging die Farbe von Gelbgrau in Grünlichweiß über. Der Nitrocellulosebrei wurde abfiltriert, ausgewaschen, das Filtrat auf 2 Liter aufgefüllt und auf Cl untersucht. Es wurden 1,193 g Cl gefunden. Da die angewandten 150 ccm 3,057 g Cl enthielten, so ergibt sich ein Chlorverbrauch von 1,864 g. Um festzustellen, ob sich durch die Bleiche eine noch hellere Färbung der Schießwolle erzielen ließ, wurde dieselbe noch einmal 2 Stunden bei 30/35 Grad wiederholt und während der letzten Stunde Salzsäure zugegeben. Die Farbe der Schießwolle war nun hell gelbweiß geworden.

Der Chlorverbrauch betrug bei der 2. Bleiche 2,375 g und bei der 1. Bleiche 1,864 g, mithin im ganzen 4,239 g.

Bei der dann folgenden Wäsche wurde dem ersten Waschwasser Antichlor (Natriumsulfat) zugegeben. Zum Schlusse wurde das Wasser wieder mit Alkohol verdrängt.

Die Untersuchung der gebleichten Nitrocellulose ergab, daß der Gehalt an unnitrierter Wolle verschwunden war. Derselbe betrug bei der Schießwolle aus Natronstoff vor der Bleiche 1,78 %. Durch die Einwirkung des Chlors wird die vorhandene, nicht nitrierte Cellulose in Oxycellulose übergeführt, sie wird dadurch allerdings in kochendem Schwefelnatrium löslich und kann bei dieser Bestimmung nicht gefunden werden. Daß sie aber überhaupt nicht mehr vorhanden ist, sondern durch die Wäsche mit verdünnter Sodalösung entfernt wurde, erkennt man an dem Stickstoffgehalt, der bei der gebleichten Schießwolle 13,15 %, bei der nichtgebleichten 12,815 % beträgt. Man muß daher auch, wenn man die Stickstoffgehalte vergleichen will, die absoluten Werte nehmen, d. h. diejenigen, die sich nach Abzug der fremden Beimengungen ergeben. Wir finden dann: Schießwolle aus

Baumwolle	56 St. gekocht, nicht gebleicht	N = 13,44 %
„	46 „ „ „	N = 13,32 %
Natronstoff	68 „ „ „	N = 13,22 %
„	100 „ „ nicht „	N = 13,12 %

Wir sehen, daß durch die Bleiche der N-Gehalt der Baumwollnitrocellulose gefallen, der der Holzzellstoffnitrocellulose gestiegen ist. An einer früheren Stelle dieser Arbeit wurde schon gezeigt, daß sich Nitrocellulosen aus Baumwolle schon gegen kochendes Wasser anders verhalten, als solche aus Holzzellstoffen.

In der Stabilität war eine geringe Besserung zu konstatieren, die Abspaltung bei einstündigem Erhitzen auf 132 Grad ging von 7,04 ccm NO auf 6,51 herunter. Die Löslichkeit in Aetheralkohol war bei der Schießwolle aus Baumwolle von 2,915 % auf 3,18 % gestiegen. Es wäre möglich, daß durch die Bleiche Nitrooxycellulose gebildet wird, die eine höhere Löslichkeit hat.[1] Wäre das der Fall, so müßte auch die Stabilität schlechter werden und eine weitere Anzahl Kochungen notwendig sein, um den alten Stabilitätsgrad wieder zu erreichen. Das ist aber nicht der Fall, denn die Stickstoffabspaltung ist auch ohne weitere

[1]) **Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 306.**

Kochung besser geworden. Der Gehalt an Schwefelsäureestern ging von 0,201 % auf 0,10 % herunter.

Nitzelnadel[1]) kam bei seinen Stabilisierungsversuchen durch Kochen mit und ohne Soda zu keinem Produkt, das den Anforderungen entsprach und reinigte deshalb seine Nitrocellulose durch Druckerhitzung nach dem Patent von O. R. Schulz[2]). Dasselbe entstand als Folge der Untersuchungen von Will über die Beständigkeit von Nitrocellulose. Will hatte nämlich gefunden, daß Nitrozellulose, die sich bei der Prüfung als unstabil erwiesen hatte, durch die Erhitzung auf 135 Grad und nachherige Wäsche stabil wurde. Schulz befreite daher die Nitrocellulose zunächst durch Waschen von der Säure und brachte sie dann in einen Druckkessel, in welchem sie mit dem Mehrfachen ihres Gewichtes an Wasser etwa 6 Stunden auf 135 Grad erhitzt wurde; das entspricht einem Druck von etwa 3 Atmosphären. Steigert man den Druck auf 5—6 Atm., so soll die Haltbarkeit in kürzerer Zeit erzielt werden und außerdem die Nitrocellulose in ein feines Pulver zerfallen. Zum Schluß wird mit kaltem Wasser nachgewaschen, um die in Lösung gegangenen Körper zu entfernen.

Bei diesem Stabilisierungsverfahren ist zu berücksichtigen, daß durch die Druckerhitzung eine weitergehende Veränderung der Nitrocellulose vor sich geht, als durch den Kochprozeß. Bergmann und Junk[3]) haben gezeigt, daß durch Erhitzen auf 132 Grad die Löslichkeit eine höhere wird. Aeltere, lang gelagerte Schießwollen zeigten einen größeren Anstieg (bis zu 75 %), als neu angefertigte. In 2 Schießwollen aus Holzcellulose wurde diese Veränderung der Löslichkeit ermittelt. Die Daten sind in Tabelle Nr. 20 zum Vergleich mit den von Bergmann und Junk ermittelten zusammengestellt.

Soweit bekannt, wird in der Industrie nirgends nach dem Patent von Schulz gearbeitet. Das ist auch erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Druckerhitzung

---

[1]) a. a. O.
[2]) D. R. P. 133 954, siehe auch Escales, Schießbaumwolle, S. 198.
[3]) Ztschr. f. ang. Ch. 1904, S. 1075.

Tabelle Nr. 20.

Einfluß des Erhitzens auf 132 Grad auf die Löslichkeit der Nitrocellulose in Aether-Alkohol.

Bezeichnung	Löslichkeit in Aether-Alkohol in Proz. nach dem Erhitzen auf 132° nach Stunden			Zunahme in der Löslichkeit nach Stunden		
	Vor dem Erhitzen	1.	2.	1.	2.	
Lange gelagerte Schießwollen						
G 3	17,6		55,9		38,3	Nach den Untersuchungen von Bergmann und Junk.
W 2	5,3		10,0		4,7	
G 4	8,5		41,1		32,6	
G 1	8,5		21,8		13,3	
W 5	19,1		39,3		20,2	
Neu angefertigte Nitro-Cellulosen						
A	4,7	6,6	11,4	1,9	6,7	
B	7,7	10,4	16,0	2,7	8,3	
C	9,9	11,7	16,0	1,8	6,1	
D	20,0	26,5	32,1	6,5	12,1	
E	22,4	25,0	28,1	2,6	5,7	
F	81,2	86,4	94,0	5,2	12,8	
Schießwolle aus:						
Nitrierpapier	5,58	8,65	15,03	3,07	9,45	Nach eigenen Untersuchungen
Mitscherlichstoff	31,36	38,88	42,22	7,52	11,86	

großer Mengen Nitrocellulose nach der Ansicht der meisten Sachverständigen eine Gefährdung des Betriebes bedeutet. Ferner läßt sich durch diese Stabilisierung eine in den meisten Fällen notwendige bestimmte Löslichkeit in Aether-Alkohol gar nicht gewährleisten. Zwar schlägt Chandelon[1]) für die

[1]) Kunststoffe, 1912, S. 104.

Herstellung von Chardonnet-Seide eine solche Druckerhitzung, die nach seiner Meinung völlig gefahrlos sei, vor, da hierdurch eine bessere Verspinnbarkeit erzielt wurde, doch ist das Verfahren für die Sprengstoffindustrie aus den oben genannten Gründen nicht geeignet.

Tabelle Nr. 21.

N. C.	Aceton	Wasser	NO in 1 g	Proz. N
5000 g	100 g	50 ccm	209,43	13,13
		150 „	208,19	13,05
		250 „	207,40	13,00
		350 „	206,15	12,93
		450 „	205,31	12,87

Mehr wissenschaftlichen als praktischen Wert hat ein Stabilisierungsverfahren mit Aceton nach Stepanow[1]). Hiernach wird die Nitrocellulose erst mit kaltem und dann mit warmem Alkohol in einem dem Soxhlet analogen Apparat ausgewaschen. Auf 1000 g Nitrocellulose waren bei einem Feuchtigkeitsgehalt von 25—30 % 8—10 Liter 94 % Alkohol ausreichend. Sodann wird sie in Aceton gelöst (5 g in 100 g Aceton), unter Druck durch Glaswolle filtriert und die so gewonnene vollkommen durchsichtige Lösung mit Wasser verdünnt. Durch Ausfällen mit verschiedenen Wassermengen ist es möglich, Fraktionen zu erhalten, die sich durch ihren Gehalt an Stickstoff, Asche und Löslichkeit voneinander unterscheiden. Es wurden mit einer Nitrocellulose, welche vor dem Auflösen in Aceton 12,8 % N hatte (204,40 g NO in 1 g), folgende Fraktionen erhalten:

Die Versuche ergaben, daß am besten in der Weise gearbeitet wird, daß die Acetonlösung mit einem

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1907, S. 43.

Male mit der 2,5mal so großen Wassermenge versetzt und der Kolben dann stark umgeschüttelt wird. Die so ausgefällte Nitrocellulose wurde dann 10—12 mal mit warmem destillierten Wasser ausgewaschen. Nur eine Behandlung mit Aceton liefere nicht mit Sicherheit ein völlig reines Produkt, jedoch sei eine 2—3malige Behandlung durchaus genügend. Leider fehlt eine Untersuchung der so stabilisierten Ni rocellulosen auf Beständigkeit.

Nitrocellulose kann auch, wie Luck und Croß[1]) festgestellt haben, durch Waschen mit Aceton, den man so weit verdünnt hat, daß er Nitrocellulose nicht mehr löst, von unstabilen Estern befreit werden.

Es wird dann noch auf eine Bedeutung des Amylalkohols hingewiesen, die diesem als Verunreinigung des Alkohols für die Stabilität zukomme. Im rohen Alkohol seien beträchtliche Mengen Amylalkohol enthalten, welche die Löslichkeit der Nitrocellulose in Aether-Alkohol vermindern. Diese Depression sei jedoch unbedeutend und könne in der Technik keine wesentliche Bedeutung haben. Wichtiger sei ein anderer Einfluß des Amylalkohols im Lösungsmittel, nämlich der auf die Stabilität des Fabrikates; in diesem Sinne sei er sogar wünschenswert, und man füge ihn daher bei der Fabrikation des Pulvers dem Lösungsmittel zu, wodurch die Stabilität des Pulvers Wärmeeinflüssen gegenüber bedeutend erhöht würde.

Faßt man die Cellulose als einen Alkohol auf, so muß Oxycellulose ein Aldehyd sein. Charakteristisch für diese Verbindungen ist die Anlagerung von Bisulfit. Ist Nitrooxycellulose dieser Reaktion zugänglich, so muß sie durch eine solche Anlagerung löslich und durch Waschen entfernt werden können, was in einer Besserung der Stabilität zu erkennen sein würde.

Um eine Einwirkung des Bisulfits auf Nitrocellulose gut erkennen zu können, wurde für den Versuch eine ganz unstabile Schießwolle verwendet; sie wurde zur Entfernung der Mineralsäuren zuerst kalt gewaschen, gemahlen und alsdann 4 mal je 1 Stunde mit Wasser von 50/60 Grad behandelt und dann wieder

[1]) Journal Chem. Soc. Ind. Bd. 14, 1900, S. 642—644.

solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Jodzinkstärkelösung und Diphenylaminschwefelsäure innerhalb einer Stunde keine Blaufärbung mehr zeigte; dann wurde mit Alkohol extrahiert und getrocknet. Die so vorbereitete Schießwolle wurde auf Stabilität untersucht, sie spaltete in 1/4 Stunde 6,08 ccm NO ab, war also recht unstabil und deshalb für den Versuch gut brauchbar.

Sie wurde nun in der Kälte mit 5 % Bisulfitlösung geschüttelt; die NO-Abspaltung in 1/4 Stunde fiel durch diese Behandlung von 6,08 auf 5,20 ccm. Da hochmolekulare Aldehyde schwieriger mit Bisulfitlösung reagieren[1]), wurde für einen zweiten Versuch eine konzentriertere Lösung angewendet (300 g $NaHSO_3$ pro Liter 13,25 % SO_2). Durch 4stündiges Schütteln mit dieser stärkeren Lösung trat eine wesentliche Besserung der Stabilität ein, wie aus der nachstehenden Tabelle zu erkennen ist.

Tabelle Nr. 22.

Behandlung der Schießwolle	NO-Abspaltung in			
	1/4 Std.	1/2 Std.	1 Std.	2 Std.
Vor der Behandlung	6,08			
mit 5% Bisulfitlösung	5,20			
mit 30% „ 4 Std.	0,69	4,59		
Vor der Behandlung			1,19	3,51
mit 30% Bisulfitlösung 6 Tag			1,08	3,02

Bei einer länger gekochten, aber noch nicht ganz stabilen Schießwolle tritt natürlich die Wirkung des Bisulfits nicht so sehr in Erscheinung.

Nach der Behandlung mit der Bisulfitlösung wurde abfiltriert und das klare Filtrat mit Salzsäure übersättigt; es trat eine Trübung ein und ein Niederschlag

1) Berg, Dissertation. Heidelberg 1905, S. 14.

konnte abfiltriert werden, der nach dem Auswaschen beim Erhitzen mit Eisenchlorür und Salzsäure NO entwickelte. Bekanntlich wird aus den Additionsverbindungen von Aldehyden mit Bisulfit durch verdünnte Säuren oder Soda leicht das Aldehyd zurückgebildet. Wenn also die Wirkung der konzentrierten Bisulfitlösung in der Kälte auf einer Verseifung beruhen würde, so hätte der Niederschlag kein NO abspalten können.

Eine solch verseifende Wirkung macht sich aber geltend, wenn man unstabile Nitrocellulose mit 1 % Bisulfitlösung kocht. Natriumbisulfit ist infolge der schwachsauren Eigenschaften der schweflichen Säure in der Verdünnung schwach alkalisch; es kann also als ein sehr schwach verseifendes Mittel wirken, welches entsprechend dem fortschreitenden Dissotiationsgrad allmählich wirksam wird, während die Säure des Salzes als ein Schutz der normalen Ester gegen den Angriff dieses Verseifungsmittels dient und nur die unstabilen Ester angegriffen werden. Bei einem Versuche wurde folgendes gefunden:

Tabelle Nr. 23.

Behandlung der Schießwolle	NO-Abspaltung		N Proz.	Löslichkeit Proz.
	1 Std.	2 Std.		
Vor der Behandlung	2,01	5,59	13,36	2,36
5 Std. mit 1 % Bisulfitlösung gekocht	1,37	3,41	13,37	2,64

Wir erkennen eine Besserung der Stabilität, ein geringes Ansteigen der Löslichkeit und keinen Abfall an Stickstoff, woraus wir schließen können, daß eine Verseifung des normalen Esters nicht eingetreten ist.

(Das Stabilisierungsverfahren mit Bisulfit wurde bei Ausbruch des Krieges der Heeresverwaltung zur Verfügung gestellt und unter Sch. 47 724 IV/78 zum Patent angemeldet. Eine öffentliche Auslegung unterblieb aus nationalem Interesse.)

III. Teil.

Untersuchung der Nitrocellulosen.

A. Aschengehalt[1]).

Heß bestimmte den Aschengehalt durch vorsichtiges Verbrennen der Nitrocellulose mit etwas reinem Paraffin, dessen Aschengehalt vorher auf dieselbe Art ermittelt war.

In der vorliegenden Arbeit wurde nach einer anderen Methode gearbeitet. Etwa 5 g Nitrocellulose wurden in einer Platinschale mit 25 ccm reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 durchtränkt und auf dem Wasserbade abgeraucht. Dann wurde auf einer Asbestplatte erhitzt und zum Schluß über freier Flamme verascht. Die Asche wurde nach dem Erkalten mit wenig Wasser aufgenommen (wobei bisweilen noch unverbrannte Teilchen zu erkennen waren), dieses vorsichtig verdampft und der Rückstand noch einmal geglüht. Die Ergebnisse der Untersuchung finden sich in Tabelle Nr. 24.

B. Fremde Beimengungen und unnitrierte Cellulose[2]).

200 g Schwefelnatrium wurden in 800 ccm kaltem Wasser gelöst und filtriert. Etwa 5 g Nitrocellulose wurden mit 125 ccm dieser klaren Lösung in einer Porzellanschale übergossen, über kleiner Flamme erwärmt und genau 10 Minuten im Sieden gehalten. Der Rückstand wurde auf einen getrockneten und gewo-

[1]) Siehe auch **Escales**, Schießbaumwolle, S. 211. **Kast**, „Anleitung" S. 928.
[2]) Siehe auch **Escales**, Schießbaumwolle, S. 219. **Kast**, „Anleitung" S. 929.

Tabelle Nr. 24.

Resultate der Aschenbestimmung.

Nr.	Schießwolle aus	Einwage in g	Asche in g	Asche in Proz.	Differenz	Asche Proz. i. M.	Bemerkungen
I.	Nitrierpapier	5,000 5,000	0,0274 0,0270	0,55 0,54	0,01	0,545	
II	Aspe	5,336 5,098	0,0423 0,0391	0,79 0,77	0,02	0,78	
III	Mitscherlich	5,082 5,184	0,0292 0,0302	0,57 0,58	0,01	0,575	
IV	Ritter-Kellner	5,225 5,223	0,0340 0,0300	0,65 0,57	0,08	0,61	
VIII	Natronstoff	5,113 5,119	0,0289 0,0293	0,56 0,56	0,00	0,56	
VIII	"	5,136	0,0284	0,55		0,55	S. W. gebl.
XI.	Baumwolle	5,196 5,113	0,0083 0,0082	0,16 0,16	0,00	0,16	74 Std. gek.
XI	"	5,065 5,028	0,0083 0,0083	0,16 0,17	0,01	0,165	S. W. gebl.
XI	"	5,1895 4,8670	0,0118 0,0113	0,23 0,23	0,00	0,23	100 Std. gek.
XI	Baumwollpapier	5,000 5,000	0,0100 0,0092	0,20 0,18	0,02	0,19	

genen Leinenfilter, das vorher mit Schwefelnatrium, Salzsäure und Wasser behandelt war, gesammelt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Dann wurde im Wassertrockenschrank getrocknet. Man erhält so den Gehalt an fremden Beimengungen und nach Abzug der Asche den an unnitrierter Cellulose. Wie schon an einer früheren Stelle hervorgehoben wurde, wird bei dieser Bestimmung angenommen, daß nur die Nitrocellulose in kochendem Schwefelnatrium löslich sei, die Cellulose aber nicht. Für reine Baumwollzellulose trifft dies auch zu, nicht aber für Holzzellstoffe, wie aus Tabelle Nr. 8 zu erkennen ist. Resultate der Bestimmung siehe Tabelle Nr. 25.

In den Vereinigten Staaten kocht man die Nitrocellulose 40 Minuten mit einer Lösung von zinnsaurem Natrium[1]). Lunge und Weintraub haben eine Methode mit Natriumäthylat und Aceton ausgearbeitet[2]), die allerdings etwas umständlich ist.

Tabelle Nr. 25.

Resultate der Bestimmung der fremden Beimengungen und der unnitrierten Cellulose.

Nr.	Schießwolle aus	Einwage in g	Rückstand in g	Fremde Beimengungen in %	Differenz	Fremde Beimengungen in % i. M.	Unnitrierte Cellulose %	Bemerkungen
I	Nitrierpapier	5,000 5,000	0,0625 0,0627	1,25 1,25	0,00	1,25	0,71	
II	Aspe	4,989 5,000	0,0401 0,0402	0,81 0,81	0,00	0,81	0,03	
III	Mitscherlich	5,182 5,023	0,0953 0,0904	1,84 1,80	0,04	1,82	1,25	
IV	Ritter-Kellner	5,000 4,975	0,0333 0,0318	0,66 0,64	0,02	0,65	0,04	
VIII	Natronstoff	5,380 5,100	0,1275 0,1178	2,37 2,31	0,06	2,34	1,78	
VIII	"	3,635 4,032	0,0050 0,0048	0,14 0,12	0,02	0,13		S. W. gebl.
XI	Baumwolle	5,245 5,104	0,0111 0,0107	0,21 0,21	0,00	0,21	0,05	74 Std. gek.
XI	"	5,008 5,174	0,0062 0,0069	0,12 0,13	0,01	0,125		S. W. gebl.
XI	"	5,120 5,080	0,0359 0,0348	0,70 0,68	0,02	0,69	0,46	100 Std. gek.
XI	Baumwollpapier	5,000 4,000	0,0348 0,0290	0,70 0,73	0,03	0,71	0,52	

[1]) Siehe auch Escales, Schießbaumwolle, S. 219.
[2]) Ztschr. f. ang. Ch. 1899, S. 473.

C. Löslichkeit in Aether-Alkohol[1]).

Die Löslichkeit der Nitrocellulose in Aether-Alkohol ist ein wichtiges Unterscheidungsmittel. Während man früher hochnitrierte Nitrocellulose Schießwolle und niedrig nitrierte Collodiumwolle nannte, weiß man heute, daß bei gleichem Stickstoffgehalt ganz verschiedene Löslichkeit vorhanden sein kann, so daß die Bezeichnung Schießwolle und Collodiumwolle durch ihre Löslichkeit charakterisiert ist.

Die Löslichkeit einer Nitrocellulose ist in erster Linie von der Zusammensetzung der Nitriersäure abhängig, dann ist die Temperatur und die Vorbehandlung der Cellulose von Bedeutung. Sie ist größer bei grösserem Wassergehalt der Nitriersäure und bei höherer Temperatur, sowie für merzerierte und stark gebleichte Baumwolle. Auch im nitrierten Produkt kann sie durch Druckerhitzung und lang anhaltendes Kochen nachträglich erhöht werden. Eine Schießwolle aus Baumwolle hatte unter denselben Nitrierverhältnissen bei 60—70stündiger Kochzeit 2—3 %, nach 100stündiger Kochdauer 5,71 %. Eine Schießwolle aus Natronstoff ergab nach 68 Stunden 12,47 % und nach 100 Stunden 23,00 %.

Zur Bestimmung der Löslichkeit benutzt man meistens ein Gemisch von 2—3 Volumen Aether und 1 Volumen Alkohol. Dieses Verhältnis sowohl, als auch die Konzentration des Alkohols spielt eine große Rolle, worauf Matteoschat[2]) hingewiesen hat. Er fand auch, daß es nicht gleichgültig ist, ob man die Nitrocellulose direkt mit dem Gemisch übergießt oder zuerst den Alkohol und dann den Aether zugibt; die erstere Arbeitsweise verringere die Löslichkeit. Es sei daher bei allen Bestimmungen durchaus erforderlich, die Mischungsverhältnisse und die Grädigkeit des Alkohols anzugeben, sowie mitzuteilen, ob das fertige Gemisch direkt benutzt oder zuerst der Alkohol und nach dem Umschütteln der Aether zugegeben wurde.

---

[1]) Siehe auch Escales, Schießbaumwolle, S. 220. Kast, „Anleitung", S. 930.

[2]) Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W. 1914, S. 105.

Die Bedeutung dieser Faktoren für die Löslichkeit war früher nicht bekannt. In einer Beschreibung der Methode, nach der Heß gearbeitet hat[1]), finden sich weder Angaben über die Konzentration des Alkohols, noch über das Verhältnis von Aether zu Alkohol und von Substanzmenge zur Flüssigkeitsmenge. Es heißt da: etwa 5 g der zerriebenen und getrockneten Schießwolle werden in einem Glaskölbchen mit absolutem Alkohol vollständig durchtränkt und hierauf mit Aether übergossen. Nach öfterem Umschütteln läßt man das mit einem Kork verschlossene Kölbchen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur solange digerieren, bis sich alle Faserklümpchen zerteilt haben. Hierauf wird Alkohol-Aether zugesetzt, bis die Lösung dünnflüssig erscheint und durch ein gewogenes Leinenfilter filtriert. Erfolgt ein trüber Durchlauf, so läßt man das Filtrat wiederholt durch das Filter gehen. Nach schließlichem sorgfältigen Auswaschen mit Alkohol-Aether wird das Filter mit seinem Inhalt in einem trockenen Luftstrom von 40 Grad getrocknet und wieder gewogen. Die von Heß gefundenen Werte liegen zwischen 5,51 und 9,44 %.

Ausführung der Bestimmung.

Ca. 2 g Nitrocellulose wurden in einem Wägeglas einen Tag im Azeton-Trockenschrank (56 Grad) getrocknet, über Nacht im Vakuumexikator über Schwefelsäure stehen gelassen und gewogen. Inzwischen waren 200 ccm Aether-Alkohol 2:1 (Alkohol 95/96 %, Aether 0,720 spez. Gew.) in einem Meßkolben genau abgemessen und etwa zur Hälfte in einem hohen Standzylinder mit Glasstopfen gegeben. Die Nitrocellulose wurde nun durch einen Trichter mit abgesprengtem Rohr eingeschüttet und mit dem Rest des Aetheralkohols nachgespült. Durch Zurückwiegen des Wägeglases ergab sich die Menge der angewandten Substanz. Schüttet man das Lösungsmittel auf die im Zylinder befindliche trockene Nitrocellulose, so tritt bei größerer Löslichkeit eine Gelatinierung der oberen Schicht ein, so daß die Flüssigkeit zu den darunter liegenden schwer zukommen kann und sich Klumpen

[1]) Wagners Jahresberichte, 1880, S. 374.

bilden, wodurch die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt werden muß. Auch ist das Abmessen des Lösungsmittels in einem Meßkolben genauer, als die Berücksichtigung einer im Schüttelzylinder angebrachten Marke.

Wenn Nitzelnadel[1]) die Ungenauigkeit der Methode beklagt und hier gut übereinstimmende Werte erhalten wurden, so ist dies auf die Beachtung des eben Gesagten zurückzuführen.

Die Nitrocellulose wurde nun während etwa 6 Stunden mit dem Aether-Alkohol-Gemisch häufig durchgeschüttelt und blieb dann über Nacht zum Absitzen stehen. Nach ca. 16 Stunden wurden 100 ccm der klaren Flüssigkeit abpipetiert und in einer tarierten Glasschale auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei tritt zu Anfang gerne ein starkes Aufkochen und Ueberschäumen ein. Das kann vermieden werden, wenn man so viele Einlegeringe auf das Wasserbad legt, daß die Glasschale den Wasserdämpfen nur eine kleine Berührungsfläche bietet. Ist die Hauptmenge des Aethers verdampft, so wird die Glasschale tiefer in das Wasserbad eingesetzt und soviel Wasser zugegeben, daß die zum Teil noch in Lösung befindliche Nitrocellulose sich in Flocken ausscheidet. Nun wird zur Trockne verdampft, bis das gallartige Aussehen des Rückstandes ein hornartiges angenommen hat; dann wird im Wassertrockenschrank getrocknet.

Bei Nitrocellulosen mit geringer Löslichkeit kann man auch in anderer Weise verfahren. Dieselben werden in einem Erlenmeyerkolben mit dem Lösungsmittel behandelt und nach genügender Einwirkung und Absetzen des nicht gelösten Teils durch ein gewogenes Filter filtriert, das Filtrat eingedampft und gleichfalls gewogen. Auf diese Weise wurden bei einer Schießwolle folgende Werte gefunden:

1. Durch Wägen des Filters: 1,14 und 1,20, i. M. 1,17 %.
2. Durch Wägen des Rückstandes: 1,25 und 1,29, i. M. 1,27 %.

Gesamtmittel = 1,22 %. Nach dem anderen Verfahren wurden 1,36 % gefunden.

Resultate der Bestimmung in Tabelle Nr. 26.

---

[1]) a. a. O.

Tabelle Nr. 26.
Resultate der Löslichkeitsbestimmung in Aether-Alkohol.

Nr.	Schieß-wolle aus	Einwage in g	Rückstand beim Eindampfen in g	Löslichkeit in Proz.	Differenz	Löslichkeit im Mittel	Bemerkungen
I	Nietrier-papier	2,0890 1,0445	0,0695 0,0682	6,61 6,53	0,08	6,57	67 Stunden gekocht
I	„	2,000 2,000	0,0782 0,0771	7,82 7,71	0,11	7,76	100 Stunden gekocht
I	„	2,1746 1,8824	0,0601 0,0532	5,52 5,65	0,13	5,58	83 Std. gek. (während der 68—71. Stunde mit HCl-Zusatz)
I	„	1,8792 1,8660	0,0821 0,0800	8,73 8,58	0,15	8,65	1 Stunde auf 132° erhitzt, vorher 5,58%
I	„	1,8392 1,8328	0,1380 0,1379	15,01 15,05	0,04	15,03	2 Std. auf 132° erhitzt
II	Aspe	2,0944 2,0070	0,1214 0,1187	11,60 11,56	0,04	11,58	100 Stunden gekocht
III	Mitscher-lich	2,1848 2,0345	0,3419 0,3196	31,30 31,42	0,12	31,36	100 Stunden gekocht
III	„	1,9034 1,9058	0,3699 0,3707	38,86 38,90	0,04	38,88	1 Stunde auf 132° erhitzt, vorher 31,36%
III	„	1,9102 1,8988	0,4051 0,3991	42,41 42,04	0,37	42,22	2 Std. auf 132_0 erhitzt
VI	Ritter-Kellner	2,0419 1,9599	0,1295 0,1244	12,68 12,70	0,02	12,69	100 Stunden gekocht
VIII	Natron-stoff	2,0628 2,1580	0.1280 0,1355	12,41 12,53	0,12	12,47	68 Std. gek., gebleicht
VIII	„	2,0036 2,1350	0,2329 0,2429	23,24 22,76	0,48	23,00	100 Stunden gekocht
XI	Baum-wolle	2,0963 2,0330	0,0246 0,0241	2,35 2,37	0,02	2,36	74 Stunden gekocht
XI	„	2,0718 2,0132	0,0596 0,0572	5,75 5,67	0,08	5,71	100 Stunden gekocht
XI	„	2,1132 2,0874	0,0306 0,0306	2,90 2,93	0,03	2,915	Vor der Bleiche.
XI	„	1,9979 2,0313	0,0322 0,0320	3,22 3,15	0,07	3,18	Nach der Bleiche
XI	„	2,0631 2,0576	0,0274 0,0272	2,65 2,64	0,01	2,645	Nach 74st. Kochdauer m. 1% Bisulfit gek.
XI	„	2,1025 2,0036	0,0585 0,0563	5,56 5,61	0,05	5,58	Nach 100st. Kochung 6 Tage mit konzentr. Bisulfitlös. geschüttelt
XI	Baumw.-papier	1,9842 1,9840	0.0311 0,0305	3,16 3,11	0,05	3,135	100 Stunden gekocht

D. Stickstoffgehalt.[1])

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes erfolgt hauptsächlich nach zwei Methoden[2]): nach Lunge durch Reduktion der Nitrocellulose mit Quecksilber und Schwefelsäure und nach Schulte-Thiemann durch Reduktion mit Eisenchlorür und Salzsäure. Lunge gibt in einer Kontroverse mit Guttmann[3]) die Genauigkeit seiner Methode auf ± 0,1 % an. Die Daten der vorliegenden Arbeit zeigen, daß nach dem Verfahren von Schulze-Thiemann eine größere Genauigkeit zu erzielen ist. Allerdings muß man darauf achten, daß die Gummiverbindungen der Apparatur immer tadellos sind, da man sonst die gleiche Erfahrung wie Nitzelnadel machen wird, daß nämlich die Resultate sehr schwanken.

Es wurde nicht die gleiche Apparatur gewählt, wie sie im Escales abgebildet ist, da das Arbeiten mit starker Natronlauge und Gummischläuchen wenig angenehm ist. Zum Auffangen des Gases diente eine Bürette von 100 ccm, die von 50—100 in $^1/_{10}$ ccm eingeteilt und deren Rückwand zum genauen Ablesen mit einem blauen Emaillestreifen hinterlegt war (Schellbach-Bürette). Das Rohr hatte einen Becheraufsatz mit eingeschliffenem Stopfen, welcher in einer Stellung mit dem Innern der Meßröhre korrespondierte. In dieser Stellung wird aus der Glaswanne die Natronlauge hochgesaugt, wobei man zur Sicherheit eine kleine Pulverflasche vorlegt. Ist die Meßröhre mit Lauge gefüllt, so wird der Stopfen um 180 Grad gedreht, so daß das Rohr nun oben geschlossen ist und die Lauge nicht mehr zurückfließen kann. Die Lauge wurde durch Lösen von 1500 g technischem Natronhydrat in 6 Liter Wasser[4]) hergestellt; sie wurde nach Bedarf in die Glaswanne gefüllt und nach den Bestimmungen zur Hauptmenge zurückgegeben. Die An-

---

[1]) Siehe auch Escales, Schießbaumwolle, S. 212, Kast, „Anleitung“, S. 931.

[2]) Siehe auch: Über gasvolumetrische Analyse mit dem Zersetzungskolben und die Stickstoffbestimmung in rauchschwachen Pulvern. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W., 1910, S. 61.

[3]) Ztschr. f. ang. Ch., 1903, S. 199.

[4]) Diese Menge reicht für etwa 50 Bestimmungen.

wendung zu konzentrierter Natronlauge ist zu vermeiden, da diese mit Stickoxyd unter Bildung von löslichem Stickoxydul reagiert. Es wurden immer zwei Bestimmungen gleichzeitig ausgeführt und hierzu 50 ccm Eisenchlorür[1]) und 50 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gemischt. Als Zersetzungsgefäß diente ein kleiner Rundkolben mit langem Hals von etwa 150 ccm Inhalt in der Kugel.

Zur Bestimmung wurden ca. 0,35 g Nitrocellulose in einem kleinen Wägeglase bei 56—57 Grad im Aceton-Trockenschrank getrocknet und über Nacht im Vakuumexsikator über Schwefelsäure aufbewahrt. Die Substanz wurde aus dem Wägeröhrchen in den trokkenen Kolben eingeschüttet und durch die Differenz der Wägung vor und nach dem Einfüllen die zur Untersuchung angewandte Menge ermittelt. Es wurden nun ca. 40 ccm Wasser zugegeben und der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung des Stopfens geht ein gebogenes Glasrohr mit Schlauch und Gasentbindungsrohr und schließt direkt unter dem Stopfen ab. Durch die andere Bohrung geht ein gebogenes Kapillarrohr mit Schlauch und anschließendem zweiten Kapillarrohr; es dient zum Einführen der Eisenchlorür-Salzsäurelösung in den Kolben. Das Rohr ist im Kolben seitlich abgebogen, so daß die einfließende Lösung am Kolbenhals entlang laufen und etwa anhängende Nitrocellulosepartikelchen herunterspülen muß.

Zur Bestimmung muß zunächst die Luft aus dem Kolben verdrängt werden, was durch Verdampfen des Wassers und abwechselndes Schließen und Oeffnen der Gummischläuche mit Quetschhähnen geschieht. Man gießt nun für jede Bestimmung 50 ccm der heißen Eisenchlorür-Salzsäure in ein Reagenzglas und führt das Kapillarrohr hinein, wobei der andere Gummischlauch geschlossen ist. Sobald man erkennt, daß keine Luft mehr entweicht, schließt man den zugehörigen Quetschhahn und öffnet den anderen. Wenn das Wasser im Kölbchen bis auf einen geringen Rest verdampf ist, führt man das Gasentbindungsrohr in

[1]) Bereitung siehe Anhang.

die Gaswanne mit der Natronlauge, schließt auch den zweiten Quetschhahn und entfernt die Flamme unter dem Kölbchen. Sobald durch die Abkühlung ein Unterdruck eingetreten ist, läßt man etwa drei Viertel der Eisenchlorür-Salzsäure eintreten und erhitzt. Man hat inzwischen das Ende des Gasentbindungsrohres unter die Meßröhre gebracht und achtet darauf, wann im Kolben ein Ueberdruck entsteht, was man daran erkennt, daß der durch die Abkühlung flach zusammengegangene Schlauch sich wieder aufbläht. Man ersetzt nun den Druck des Quetschhahnes durch den der Finger und läßt, sobald Ueberdruck vorhanden ist, das sich entwickelnde NO-Gas in die Meßröhre übertreten. Ist die Gasentwicklung fast zu Ende, so entfernt man die Flamme wieder, schließt den Quetschhahn und saugt, sobald ein Unterdruck eingetreten ist, den Rest der Eisenchlorür-Salzsäure ein. Hierbei ist natürlich darauf zu achten, daß durch das Kapillarrohr keine Luft mit eintritt. Man erhitzt wieder, läßt den Rest des Gases in die Bürette übertreten und kocht so lange, bis alles Gas ausgetrieben ist, was man an einem knatternden Geräusch, das durch die überdestillierende und sich kondensierende Salzsäure entsteht, sowie auch an der Gelbfärbung der noch im Meßrohr befindlichen Lauge erkennt. Man entfernt nun die Flamme, schließt den Quetschhahn zur Gasentbindungsröhre und öffnet den zum Reagenzglase, das man inzwischen mit Wasser gefüllt hatte.

Die beiden Meßrohre werden nun mit Hilfe eines kleinen Tiegels in ein Becherglas mit Wasser gebracht und in ein Stativ so eingespannt, daß ihr unteres Ende sich nur wenige Zentimeter unter dem Wasserspiegel befindet. Dadurch wird die Natronlauge im Rohre durch Wasser ersetzt. Sobald die Schlierenbildung aufgehört hat, bringt man die Meßrohre in einen großen Zylinder mit Wasser von Zimmertemperatur und taucht ganz unter. Es ist darauf zu achten, daß Wasser- und Zimmertemperatur gleich sind, höchstens aber um 1 Grad differieren.

Nach 30 Minuten faßt man das Meßrohr am Becheraufsatz an, zieht es soweit aus dem Wasser, daß das Niveau beiderseits gleich ist und liest ab.

Zugleich wird die Wasser- und damit die Gastemperatur und der Barometerstand notiert. Die Gummiverbindungen des Zersetzungskölbchens sind sofort nach der Bestimmung gründlich mit Wasser zu reinigen. Die Berechnung des Stickstoffgehaltes erfolgt in der üblichen Weise:

Beispiel:

Einwage	g = 0,3560 g
Volumen bei t Grad	Vt = 82,2 ccm
Temperatur	t = 18 Grad C
Tension des Wasserdampfes bei 18 Grad	f = 15,36 mm
Reduzierter Barometerstand	Bo = 768,05 mm

$$\% \, N = \frac{Vt \cdot 273 (b\text{-}f) \cdot 100 \cdot 0{,}000627}{(273 + t) \cdot g \cdot 760}$$

$$= \frac{0{,}02252 \cdot Vt \cdot (b\text{-}f)}{(273 + t) \cdot g}$$

$$\% \, N = 13{,}45 \%$$

Die Resultate der Stickstoffbedingungen sind in Tabelle Nr. 27 zusammengestellt.

Der Mangel an Gummi, der sich während des letzten Kriegsjahres besonders fühlbar machte, hat einen Stickstoffbestimmungsapparat auf den Markt gebracht, bei dem jede Schlauchverbindung vermieden ist. Derselbe ist durch Fig. 5 schematisch dargestellt[1]). Auch hier wird zunächst durch Verdampfen des Wassers die Luft verdrängt; nach dem Entfernen der Flamme steigt die Natronlauge aus der Wanne zurück und schließt das Rückschlagventil. Man läßt dann die heiße Eisenchlorür-Salzsäure zufließen und erhitzt wieder; sobald im Apparat Ueberdruck entsteht, öffnet sich das Rückschlagventil und das Gas tritt in die Meßröhre über. Die Bedienung dieses Apparates ist bedeutend einfacher und erfordert keine so große Aufmerksamkeit wie bei der alten Apparatur mit Gummischläuchen und Quetschhähnen. Nach Beendigung der Bestimmung muß der Apparat sofort auseinander genommen und gereinigt werden, da sich sonst der Schliff festsetzt.

---

[1]) Leuchs, Ztschr. f. d. ges. Schieß- und Spreng-W., 1918, S. 333.

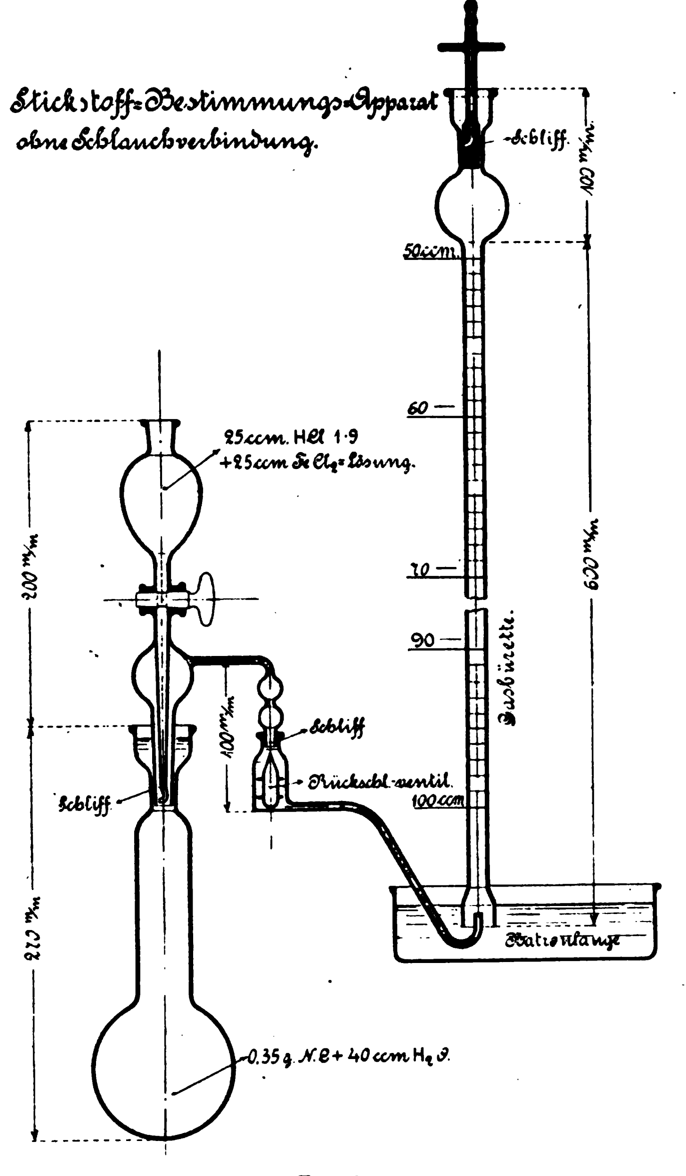


Fig. 5.

Stickstoff-Bestimmungs-Apparat ohne Schlauchverbindung

Maßstab 1 : 5.

Tabelle Nr. 27.

Resultate der Stickstoffbestimmung.

Nr.	Schießwolle aus	Einwage in g	Barometerstand reduziert in m/m	t. =	Vt. = ccm	Proz. N	Differenz	Proz. N im Mittel	Bemerkungen
I	Nitrierpapier	0,3488 0,3468	749,1	20°	81,8 81,3	13,19 13,19	0,00	13,19	67 Stunden gekocht
I	„	0,3451 0,3445	744,6	21,5°	82,5 82,4	13,27 13,27	0,00	13,27	67 Stunden gekocht in Aether-Alkohol unlöslicher Teil
I	„	0,3431 0,3461	758,8 755,5	20° 20,5°	77,7 79,2	12,91 12,95	0,04	12,93	100 Stunden gekocht
I	„	0,3462 0,3466	755,5 757,7	20,5°	80,5 80,2	13,15 13,13	0,02	13,14	100 Stunden gekocht in Aether-Alkohol unlöslicher Teil
I	„	0,3441 0,3454	761,5	21°	80,3 80,6	13,29 13,29	0,00	13,29	83 Stunden gekocht (während der 68—71. Stunde mit 1% HCl)
I	„	0,3509 0,3590	761,4	21,5°	82,4 84,2	13,34 13,32	0,02	13,33	In Aether-Alkohol unlöslicher Teil vorstehender S. W.
II	Aspe	0,3456 0,3462	755,4	15°	76,6 76,6	13,09 13,07	0,02	13,08	
II	„	0,3523 0,3411	755,4	15°	78,9 76,3	13,22 13,21	0,01	13,215	In Aether-Alkohol unlöslicher Teil vorstehender S. W.
III	Mitscherlich	0,3407 0,3424	758,8	23,5°	72,2 72,8	11,87 11,90	0,03	11,885	
III	„	0,3531 0,3579	766,1	22°	74,8 75,8	12,08 12,08	0,00	12,08	In Aether-Alkohol unlöslicher Teil vorstehender S. W.

VI	Ritter-Kellner	0,3430 0,3397	749,4	16°	77,3 76,5	13,16 13,15	0,01	13,155	
VI	„	0,3411 0,3459	749,4	16°	77,8 79,1	13,31 13,25	0,04	13,33	In Aether-Alkohol unlöslicher Teil vorstehender S. W.
VIII	Natronstoff	0,3470 0,3457	773,1	20°	78,5 78,3	13,14 13,16	0,02	13,15	68 Stunden gekocht
—	„	0,3503 0,3564	772,6	20,5°	80,6 81,2	13,23 13,20	0,03	13,215	In Aether-Alkohol unlöslicher Teil vorstehender S. W.
—	„	0,3503 0,3449	780,3	21°	79,0 77,7	12,82 12,81	0,01	12,815	100 Stunden gekocht
—	„	0,3525 0,3542	759,9	21°	79,8 80,0	13,16 18,13	0,03	13,145	In Aether-Alkohol unlöslicher Teil vorstehender S. W.
—	Baumwolle	0,3560 0,3674	768,0	18°	82,2 84,5	13,45 13,41	0,04	13,43	74 Stunden gekocht
—	„	0,3467 0,3499	767,8	18,5°	80,2 80,7	13,44 13,40	0,04	13,42	In Aether-Alkohol unlöslicher Teil vorstehender S. W.
—	„	0,3495 0,3513	767,2	22°	80,8 81,4	13,20 13,23	0,03	13,215	100 Stunden gekocht
—	„	0,3464 0,3478	751,0 760,3	23° 24°	83,0 82,8	13,31 13,33	0,02	13,32	In Aether-Alkohol unlöslicher Teil vorstehender S. W.
—	„	0,3367 0,3407	766,4	18°	77,3 78,3	13,35 13,37	0,02	13,36	Vor dem Kochen mit 1 % Bisulfitlösung
—	„	0,3506 0,3448	767,4	22°	82,1 80,8	13,37 13,38	0,01	13,375	Nach dem Kochen mit 1 % Bisulfitlösung
—	„	0,3383 0,3378	763,9	18°	76,8 76,5	13,15 13,13	0,02	13,14	Nach 100stündigem Kochen 6 Tage mit konzentrierter Bisulfitlösung in der Kälte behandelt
—	Baumwollpapier	0,3375	733,1	22°	79,9	13,25			
		0,3493	735,5	22°	82.2	13,22	0,03		
		0,3480	744,7	20°	80,5	13,24	0,02	13,24	
		0,3485	744,7	20°	80,7	13,26	0,02		

Eine gewichtsanalytische Stickstoffbestimmungsmethode ist von Busch[1]) ausgearbeitet worden. Sie beruht auf der von ihm gefundenen Tatsache, daß die Endimino-dihydrotriazole in Wasser nahezu unlösliche Nitrate bilden. Busch verwendet insbesondere das 1,4 Diphenyl-3,5 endanilodihydrotriazol unter dem Namen „Nitron".

Während sich diese Methode bei salpetersauren Salzen ohne weiteres anwenden läßt, ist bei den Salpetersäureestern zuvor erforderlich, die Salpetersäure als solche oder in Form eines ihrer Salze zurückzuerhalten. Da bei der Verseifung von Salpetersäureestern mit Natron- oder Kalilauge neben Alkalinitrat auch Alkalinitrit und sogar Stickstoff und Ammoniak entstehen, so muß durch Zusatz eines Oxydationsmittels die reduzierende Wirkung der organischen Substanz auf die Salpetersäure verhindert werden. Als besonders geeignet für diesen Zweck hat sich das Wasserstoffsuperoxyd erwiesen. Es verhindert in alkalischer Lösung die Entstehung von Stickstoff und Ammoniak gänzlich, die Entstehung von Nitrit nur teilweise; sobald aber nach beendigter Verseifung die nitrithaltige Lösung angesäuert wird, oxydiert das Wasserstoffsuperoxyd sämtliche salpetrige Säure zu Salpetersäure.

Ausführung der Bestimmung.[2])

Etwa 0,2 genau abgewogene trockene Nitrocellulose wird in einem Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt mit 5 ccm Natronlauge und 10 ccm 3 %iger Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zunächst einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Schaumbildung vorüber ist und dann auf freier Flamme gekocht, wobei meist innerhalb weniger Minuten Lösung erfolgt. Nach Hinzufügen von 40 ccm Wasser und 10 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung läßt man in die auf 50 Grad angewärmte Flüssigkeit mittelst Pipette 40 ccm 5 %ige Schwefelsäure am Boden des Gefäßes einfließen. Nachdem die Flüssigkeit bis auf etwa 80 Grad erwärmt ist, wird sie mit 12 ccm Nitronazetatlösung (10 %ige Lösung

---

[1]) Ber. 38, 1905. S. 861; Ztschr. f. an. Chemie, 1905, S. 494.

[2]) Ztschr. f. ang. Chemie, 1906, S. 1329.

von Nitron in 5 %iger Essigsäure) versetzt. Nach dem Erkalten stellt man das Gefäß 1½—2 Stunden an einem kühlen Ort, am besten in Eiswasser. Das so in glänzenden Nadeln sich ausscheidende Nitronnitrat saugt man mittelst Neubauer-Tiegel ab, spült mit dem Filtrat nach und wäscht schließlich mit 10 ccm Eiswasser 3—4mal aus. Das Nitronnitrat $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ wird dann ¾ Stunden bei 110 Grad getrocknet und gewogen und aus der gefundenen Gewichtsmenge und dem Gewicht der angewandten Nitrocellulose der Stickstoffgehalt des letzteren berechnet. Das Nitron kann sowohl aus dem Nitrat, wie aus dem Filtrat wiedergewonnen werden. Die Methode gibt sehr gut übereinstimmende Resultate. Sie hat gegenüber den anderen Methoden den Vorteil, daß sie sich mit den einfachsten Hilfsmitteln ausführen läßt. Infolge des großen Molekulargewichtes des Nitronnitrats — 375 — gegenüber dem darin enthaltenen, aus der Salpetersäure herrührenden Stickstoff — 14 — üben Differenzen im Gewicht des Nitronnitrats nur einen geringen Einfluß auf das Resultat aus. Andererseits ist die Feststellung der vorhandenen Menge Stickstoff durch Wägung nicht so bequem, wie durch Volumenmessung.

E. Bestimmung der Schwefelsäureester.

Die Bestimmung der Schwefelsäureester erfolgte nach der von Piest[1]) angegebenen Methode. Da die Nitrocellulose aus Holzzellstoffen aber einen größeren Gehalt an $CaSO_4$ und $CaCO_3$ hatten, so mußten diese bestimmt werden, um zu wissen, welcher Teil der gefundenen Schwefelsäure den Estern zukommt. Es wurde daher wie folgt verfahren:

20 g Schießwolle wurden mit 250 ccm Wasser und 10 ccm $^1/_{10}$ Normalsalzsäure zum Kochen erhitzt, 5 Minuten im Sieden gehalten und nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter H Cl wurden auf $CaCO_3$ berechnet. Nun wurden 150 ccm reine konzentrierte Salpetersäure und 1 g Kaliumchlorat zugegeben, auf dem Wasserbade bis zur Zerstörung der Nitrozellulose

[1]) Ztschr. f. ang. Chemie, 1913, S. 661.

erwärmt, bis auf einen geringen Rest eingedampft und derselbe in einen geräumigen Tiegel aus Berliner Porzellan gespült und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; dann wurde auf einer Asbestplatte mit kleiner Flamme abgeraucht und sodann geglüht. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade aufgenommen, filtriert und im Filtrat das Eisen mit Ammoniak gefällt. Bei den Schießwollen aus Natron- und Mitscherlichstoff war das Filtrat nach der Eisenfällung blau gefärbt; dieselben enthielten also trotz der Behandlung mit 1 %iger Salzsäure in der Kälte und der 100 stündigen Kochdauer noch Kupfer. Das hat seine Ursache darin, daß ein geringer Teil der Nitrocellulose zu fein gemahlen war. Schwalbe hat zuerst beobachtet, daß zu Schleim gemahlene Cellulose Kupfer aus dem Mahlholländer in kolloidaler Form festhält[1]), das dann durch Waschen nicht mehr entfernt werden kann. Nitrocellulose verhält sich also hier ebenso. Interessant ist das Vorhandensein von Kupfer insofern, als dadurch die Stabilitätsprüfung bei 132 Grad nicht beeinflußt worden ist, denn es wäre immerhin möglich gewesen, daß so fein verteiltes Kupfer als Katalysator eine Zersetzung bewirken konnte.

Bei Gegenwart von Kupfer wurde dieses zuerst elektrolytisch ausgefällt; im anderen Falle das Filtrat auf 500 ccm aufgefüllt, die eine Hälfte zur Bestimmung der Schwefelsäure, die andere zur Bestimmung des Kalks benutzt. Aus den so ermittelten Zahlen berechnet sich der Prozentgehalt an $CaCO_3$ und $CaSO_4$. Der Rest an Schwefelsäure kommt den vorhandenen Estern zu.

Resultate der Bestimmung siehe Tabelle Nr. 28.

Wir ersehen hieraus, daß gerade die stabilsten Schießwollen aus Baumwolle und Nitrierpapier Schwefelsäureester aufweisen, während die übrigen frei davon sind. Somit ist erwiesen, daß dieselben keinen Anlaß zur mangelhaften Lagerbeständigkeit der Nitrocellulose geben, sondern daß hierfür die Gegenwart anderer unstabiler Körper vorausgesetzt werden muß.

---

[1]) Ztschr. f. Ch. u. Industrie d. Kolloide, Bd. II, 1907/08, S. 229.

Tabelle Nr. 28.

Resultate der Bestimmung der Schwefelsäureester.

Nr.	Schießwolle aus	Fe_2O_3 Proz.	Cu Proz.	$CaCO_3$ Proz.	$CaSO_4$ Proz.	Schwefelsäure-Ester als Proz. H_2SO_4	Stickstoff-Abspaltung		Bemerkungen
							1 Std.	2 Std.	
I	Nitrierpapier	0,049	0,00	0,10	0,080	0,249	1,33	3,71	67 Stunden gekocht
I	„	0,105	0,00	0,09	0,064	0,238	1,15	2,86	83 Stunden gekocht (während der 68—71. Stunde 1% HCl)
I	„	0,30	0,00	0,00	0,22	0,12	0,92	1,48	100 Stunden gekocht
II	Aspe	0,052	0.00	0,27	0,68	0,00	0,92	1,97	100 „ „
III	Mitscherlich	0,116	0,05	0,027	0,395	0,00	1,03	2,09	100 „ „
VI	Ritter-Kellner	0,062	0,00	0,18	0,47	0,00	1,04	2,28	100 „ „
VIII	Natronstoff	0,11	0,06	0,00	0,397	0,00	0,88	2,10	100 „ „
XI	Baumwolle	0,027	0,00	0,00	0,00	0,201	7,04	—	56 „ „
XI	„	0,051	0,00	0,00	0,00	0,078	2,01	5,59	74 „ „
XI	„	0,076	0,00	0,00	0,00	0,18	6,51	—	46 „ gekocht gebleicht
XI	„	0 08	0,00	0,00	0,142	0,071	1,37	3,41	nach 74stündiger Kochdauer mit 1% Bisulfitlösung gekocht
XI	„	0,066	Spuren	0,027	0,067	0,056	1,19	3,51	100 Stunden gekocht
XI	Baumwollpapier	0,113	0,00	0,014	0,095	0,10	0,85	1,40	100 „ „

An einer anderen Stelle dieser Arbeit wurde bereits darauf hingewiesen, daß die normalen Schwefelsäureester der Cellulose äußerst empfindlich gegen H-Jonen sind und daß sie durch Kochen mit stark dissozierten Säuren, wie z. B. verdünnte Salzsäure, unter vollständiger Abspaltung der gebundenen Schwefelsäure zerlegt werden. Es muß daher angenommen werden, daß es sich bei den durch den langen Kochprozeß nicht entfernten Schwefelsäureestern um solche der Oxycellulose handelt.

F. Untersuchung auf Beständigkeit (Stabilität).[1])

Durch den Wasch- und Kochprozeß, oder wie man auch sagt Stabilisierungsprozeß, sollen die Nitrocellulosen von allen den Stoffen befreit werden, welche die Haltbarkeit und Lagerbeständigkeit beeinträchtigen, also zu Zersetzungen und unter Umständen zu Explosionen führen können. Diese Untersuchung ist daher die allerwichtigste.

Den Verlauf einer allmählichen Zersetzung von Salpetersäureestern der Cellulose kennzeichnet Will[2]) wie folgt: Zuerst wird die zuvor neutral reagierende Verbindung sauer, es treten nitrose Dämpfe auf, die Probe verliert ihre Struktur und geht allmählich in eine gummiartige Masse über, welche im weiteren Verlaufe der Reaktion im Wasser löslich wird. Eine solche Lösung reagiert dann stark sauer und enthält außer Kohlensäure und den Säuren des Stickstoffs Ameisensäure, Oxalsäure und noch einige, nicht näher gekannte Verbindungen, unter welchen sich nach den bis jetzt vorliegenden Arbeiten Glukose, Zuckersäure und andere befinden sollen.

In der eben geschilderten Weise wird die Zersetzung aber nur dann eintreten, wenn die Nitrocellulose sehr schlecht gewaschen war. Im anderen Falle wird es sehr darauf ankommen, wie die Nitrocellulose gelagert wird. Von zwei Körpern ausgepreßter Schieß-

---

[1]) Siehe auch Escales, Schießbaumwolle, S. 171/198. Siehe auch Kast, „Anleitung“, S 937/950.

[2]) Ber. 24, S. 400.

baumwolle derselben Stabilität, von denen die eine luftdicht in eine Blechbüchse eingeschlossen wird, während zu der anderen die Luft freien Zutritt hat, wird die erstere den von Will geschilderten Zersetzungsgang durchmachen. Die zweite wird sich in ihrem Aussehen nicht verändern; die sich in kleinen Mengen bildenden Zersetzungsprodukte werden von der Luft fortgeführt und können nicht, wie bei der eingeschlossenen Probe beschleunigend auf die weitere Zerzetzung wirken. Im Laufe der Jahre hat sich die Probe dann selbst stabilisiert. So erklärt es sich, daß Will sowohl als auch Bergmann und Junk[1]) bei der Untersuchung von Schießwollen, die ein Vierteljahrhunhundert und länger in den Beständen der deutschen Marine gelagert und aus dem ersten Entwicklungsstadium der Schießwollfabrikation in Deutschland stammten, so oft eine gute Stabilität nach den heutigen quantitativen Methoden zeigten. Man kann ziemlich sicher annehmen, daß diese Schießwollen am Tage der Herstellung den heutigen Abnahmebedingungen nicht genügt haben würden; trotzdem waren sie lagerbeständig. Eine in geringem Maße auftretende Zersetzung reichte nicht aus, um dem Hauptbestandteil als Initialimpuls zu dienen; es trat schließlich ein Ruhestand ein.

Für die staatliche Abnahmeprüfung von Nitrocellulose ist heute die Stickstoffabspaltungsmethode nach Bergmann und Junk obligatorisch. Aus diesem Grunde wurden die Schießwollen der vorliegenden Arbeit nach dieser offiziellen Methode auf Beständigkeit untersucht. Bevor aber auf die Ausführung näher eingegangen wird, soll ein allgemeiner Ueberblick über Stabilitätsprüfung vorangeschickt werden.

Alle Methoden, welche im Laufe der Zeit vorgeschlagen und bekannt wurden, setzen die zu prüfende Substanz einer erhöhten Temperatur aus, sie unterscheiden sich aber durch die Art und Weise, wie die auftretende Zersetzung ermittelt oder zahlenmäßig festgelegt wird, so daß man zwei Gruppen unterscheiden

---

[1]) a. a. O.

kann: die qualitativen und die quantitativen Stabilitätsproben.

1. Die qualitativen Stabilitätsproben.

Bei dem ältesten Verfahren beobachtete man das Auftreten von nitrosen Dämpfen mit bloßem Auge und ging dann erst dazu über, dieselben auf ein Reaktionspapier einwirken zu lassen. Als solches nahm Abel Jodkaliumstärkepapier, an dessen Stelle später (hauptsächlich in Deutschland) das empfindlichere Jodzinkstärkepapier trat; Guttmann nahm eine Lösung von Diphenylamin in Schwefelsäure mit Glyzerin gemischt und Vielle blaues Lackmuspapier. Die angewendeten Temperaturen schwankten zwischen 70 und 100 Grad.

Früher hielt die Nitrocellulose des öfteren einen Zusatz von Sublimat, um Schimmelbildung beim Lagern zu vermeiden. Kommt solche Nitrocellulose mit Eisen in Berührung, so kann das $HgCl_2$ zu Hg reduziert werden. Letzteres verhindert das Auftreten des Reaktionsstreifens. Für solche Nitrocellulose ist die Jodzinkstärkeprobe nicht brauchbar. Auch Alkoholdämpfe beeinflussen die Reaktion; Aceton, Essigäther, Anilin und Diphenylamin wirken ähnlich. Man benutzte daher an Stelle von Jodzinkstärkepapier einen Streifen Papier, welcher eingetaucht ist in eine Lösung von gleichen Teilen Glyzerin und einer Lösung von 0,6 g Sulfanilsäure und 0,5 Naphthylamin in 100 ccm Wasser oder in eine Lösung von 1 Teil Indol in 1000 Teilen 50 % Glyzerin.[1])

Als einen Fortschritt in der Entwicklung der Stabilitätsprüfungen muß man die Beobachtungen von Heß[2]) bezeichnen, welcher sagte, daß es nicht genüge, zu wissen, wann die Zersetzung beginne, sondern daß man feststellen müsse, wie sie vor sich gehe, ob die einmal eingeleitete Zersetzung fortschreite, ob dieses Fortschreiten rasch oder langsam erfolge, ob also die im letzteren Falle progressiv sich ansammelnde Wärme endlich zu einer stürmischen Zersetzung,

---

[1]) Piest, Das Celluloid, S. 73, Chem. Ztg., 1912, S. 1215.
[2]) Wagner, Jahresberichte, 1879, S. 398.

zu einer Explosion führen könne. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, arbeitete Heß wie folgt:

0,5 g des Explosivstoffs wurden in einem Porzellanschiffchen gleichmäßig ausgebreitet und in eine Glasröhre geschoben, die sich in einem Luftbade befand, dessen Temperatur durch einen Thermostaten geregelt werden konnte. Er ließ dann durch einen Aspirator einen langsamen Strom atmosphärischer Luft darüber hinwegstreichen. Diese Luft war durch Passieren eines Kölbchens mit Jodkaliumstärkekleister von Ozon und nitrosen Dämpfen, beim Durchgehen durch ein mit Aetzkalistücken gefülltes Glasrohr von Kohlensäure und anderen noch nicht absorbierten flüchtigen Säuren und endlich von jeder Spur Feuchtigkeit befreit. Die so gereinigte und getrocknete Luft war geeignet, von dem Augenblick des Beginnens der Zersetzung an, alle flüchtigen Zersetzungsprodukte, unter welchen die zuerst auftretenden Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs durch ihr Verhalten gegen Jodmetalle so gut charakterisiert sind, aufzunehmen und wurde mit ihnen beladen vor ihrem Eintritt in den Aspirator durch ein Kölbchen, welches Jodkaliumstärkelösung enthielt und durch einen größeren Kolben, in welchem eine weitere mit Wasser verdünnte Menge dieser Lösung sich befand, geführt. Heß beobachtet nun 5 Stadien und bezeichnete als

erstes den Augenblick der Wahrnehmung der ersten Spur eines farbigen Ansatzes, um die Einströmungsöffnung der Luft, als

zweites den Moment, wo der farbige Ring sich vollkommen geschlossen hatte und deutlich sichtbar geworden war, als

drittes jenen Zeitpunkt, in welchem sich die Färbung der gesamten Jodflüssigkeit mitteilte, als

viertes, wenn die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit in Schichten von etwa 5 cm Dicke verlor, und als

fünftes die Entzündung oder Explosion des Präparates selbst.

Beim Lesen dieses Heßschen Verfahrens wird man sofort an die von Baschieri[1]) in neuerer Zeit vorge-

---

[1]) Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W., 1912, S. 41.

schlagene Methode erinnert, nach welcher über die auf 135 Grad erhitzte Nitrocellulose ein Luftstrom geleitet wird, der die Zersetzungsprodukte einer 1/100 normalen Natronlauge oder einer Indigolösung von bekanntem Titer zuführte. Das Verfahren von Baschieri rechnet zu den quantitativen Stabilitätsprüfungen; wir sehen also, daß Heß im Jahre 1879 unseren heutigen Methoden im Prinzip schon nahe war.

Da sich unter den von ihm untersuchten Nitrocellulosen auch nitrierte Holzzellstoffe befinden, so wurden einige der von ihm gefundenen interessanten Daten in den Tabellen Nr. 29 zusammengestellt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß Heß seine Methode noch weiter ausgebaut hatte,[1]) und den Verlauf der Zersetzung dadurch festlegte, daß er sie sich entwickelten Gasmengen fortlaufend durch Druckmessungen im Manometer ermittelte, in ähnlicher Weise, wie das später Mittasch und Obermüller getan haben.

In den von Bergmann und Junk[2]) veröffentlichten Untersuchungsergebnissen über die Stabilität gelagerter Schießwollen finden wir Proben, die eine sehr geringe Abspaltung bei 132 Grad in 2 Stunden haben, jedoch nach der Jodzinkstärkemethode schon nach 1—2 Minuten einen Reaktionsstreifen zeigen. Vor Einführung der Stickstoffabspaltmethode durfte 1 g Schießwolle bei einer Erhitzung auf 80 Grad innerhalb 10 Minuten mit Jodzinkstärkepapier keine Blaufärbung geben. Wir erkennen also den großen Widerspruch beider Methoden in Bezug auf Abnahmefähigkeit. Es wurde auch schon darauf hingewiesen, daß durch gewisse Zusätze zur Nitrocellulose das Auftreten der Blaufärbung verzögert oder ganz verhindert werden kann. Ueber all diese Mängel der qualitativen Verfahren äußert sich Will, wie folgt: All diese Haltbarkeitsprüfungen für Nitrocellulosen unterliegen, wie man seit längerer Zeit weiß, einer Reihe von störenden Einflüssen, an denen auch die Individualität des Beobachtenden ihren Anteil hat. Entweder sind es Zusätze zu

---

[1]) Heß, Mitt. Artill. u. Geniewesen, 1879, S. 459.
[2]) a. a. O.

den Explosivstoffen, welche die Probe verschleiern, oder dem individuellen Urteil wird ein weiter Spielraum zugelassen; die bisherigen Proben gaben ferner keinen Aufschluß über den Gehalt einer Nitrocellulose an unstabilen Substanzen und gestatten daher nur in mangelhafter Weise während der Fabrikation ein Produkt bezüglich seiner Qualität so festzulegen, daß man angeben könne, um wie viel eine Nitrocellulose durch einen bestimmten Reinigungsprozeß besser geworden ist. Zu den angeführten Nachteilen gesellt sich dann noch der Zweifel, daß man nicht angeben kann, inwieweit die bei Temperaturen von 65—135 sich abspielenden Prüfungen Zuverlässiges über die Lagerbeständigkeit der Nitrocellulosen bei gewöhnlicher Temperatur auszusagen vermögen, so daß eigentlich nur jahrelange Lagerung eine sichere Beurteilung zuließen.

2. Quantitative Stabilitätsprüfungen.

Es wurde bereits auf die Bedeutung der Heßschen Erkenntnis hingewiesen, daß es von größter Wichtigkeit sei, den Verlauf der Zersetzung einer Nitrocellulose festzustellen. Will gebührt nun das große Verdienst, als erster eine solche Prüfungsmethode auf quantitative Grundlage aufgebaut und Beziehungen zwischen der Beständigkeit und dem Werdegang bei der Fabrikation ermittelt zu haben.

Will erhitzte 2,5 g trockene oder die entsprechende Menge feuchter (30 %) Nitrocellulose 4 Stunden lang auf 135 Grad und führte die abgespaltenen Gase durch einen Kohlesäurestrom über glühendes Kupfer, wobei die Stickoxyde zu Stickstoff reduziert werden, und fing das Gas in einem Meßrohr über Kalilauge zur Absorption der Kohlensäure auf. Von Viertel- zu Viertelstunde wurden die entwickelten Gasmengen abgelesen. Trägt man dieselben in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine Kurve, die den Verlauf der Zersetzung graphisch darstellt.

Will fand bei seinen Untersuchungen, daß die Abspaltung mit wachsender Kochdauer abnehme, wobei es ohne Einfluß war, ob die Nitrocellulose in gemahlenem oder in ungemahlenem Zustand gekocht

Tabelle Nr. 29a.

Stabilitätsprüfungen von Heß bei 70 Grad.

Name des Explosivstoffes	Nr. des Versuches	Zeit in Minuten von Beginn des Erhitzens an				Anmerkung
		bis zum Erscheinen der ersten Spur eines Ansatzes	bis zur deutlichen Vollendung des Ringes	bis zum Eintritt einer Spur von Färbung der Flüssigkeit	bis zur deutlichen Färbung der Flüssigkeit	
S. W. englisch gepreßte	1	9	309	1215	1360	Diese S. W. hatte 8 Jahre in trockenem Zustande, dann unter Wasser gelagert
	2	12	386	1300	1450	
S. W. gepreßte	1	300	der Ansatz verschwindet wieder nach 500′ und selbst nach 1800′ ist die Flüssigkeit nicht gefärbt			Aus Lenkscher Wolle nach dem engl. Verfahren zu Hirtenberg gemaischt und gepreßt. Viele Jahre teils in fließendem, teils in stehendem Wasser gelagert
	2	360	nicht fortgesetzt			
	3	347				
S. W. Deutsches Muster Nr. I	1	19	23	27	43	Im April 1877 von der deutsch. S.W.-Fabrik Kruppamühle geliefert; enth. 30% Feuchtigkeit und wurde an der Luft getrocknet
	2	18	22	30	47	
	3	13	25	33	41	
S. W. Deutsches Muster Nr. II	1	6	10	17	25	Im März 1877 von Kruppamühle geliefert; im Luftbade bei 50 Grad getrocknet
	2	7	12	19	28	
S. W. Deutsches Muster Nr. III	1	28	56	nicht fortgesetzt		Im Mai 1879 von Kruppamühle geliefert; 2,6% Soda
	2	32	58			
S. W. Deutsches Muster Nr. IV	1	9	12	65	70	Im Mai 1879 von Kruppamühle geliefert; 1,5% Soda
	2	9	12	66	76	
Nitriertes Holzzeug	1	7	12	62	80	Von Diller in St. Lambrecht. Probe eines zur Fabrikation v. Rhexit verw. Präparates
	2	10	12	61	74	
Nitroxylin	1	13	18	153	175	Aus der Fabrik von Volkmanns Kollodium-Fabrik, A.-G. zu Marchegg. Nitrierte Holzfaser mit Nitraten imprägniert
	2	12	18	152	172	

Tabelle Nr. 29b.

Stabilitätsprüfungen von Heß bei 100 Grad.

Name des Explosivstoffes	Nr. des Versuches	Zeit in Minuten von Beginn des Erhitzens an				Anmerkung
		bis zum Erscheinen der ersten Spur eines Ansatzes	bis zur deutlichen Vollendung des Ringes	bis zum Eintritt einer Spur von Färbung der Flüssigkeit	bis zur deutlichen Färbung der Flüssigkeit	
S. W. lose Lenksche	1	5	25	50	80	Vor mehr als 10 Jahren in Hirtenberg dargestellt, seitdem in trockenem Zustande aufbewahrt
	2	16	32	76		
	3	30	162			
	4	24	50	125	152	
C. W.	1	8	10	18	25	Von Angererer in Wien, trocken deponiert
	2	6	10	18	22	
S. W.	1	150	163	181	240	Aus Beckscher Wolle n. d. engl. Verfahren zu Hirtenberg gemaischt u. gepreßt; war durch viele Jahre teils in fließendem, teils in stehendem Wasser deponiert
	2	180	nicht fortgesetzt			
Nitroxylin	1	4	5	11		Aus Volkmanns Fabrik zu Marchegg
	2	5	6	10		
S. W. lose	1	42	390	nach 350 noch keine Spur einer Färbung sichtbar		Viele Jahre in Hirtenberg in fließendem Wasser deponiert
	2	215	395	nicht fortgesetzt		

wurde. Nach einer bestimmten Anzahl von Kochungen, die von der Zusammensetzung der Nitriersäure und der Reinheit der Baumwolle abhängig ist, wurde ein Grenzzustand, d. h. ein Minimum der Abspaltung erreicht, nach welchem weiteres Kochen keine Besserung der Stabilität zur Folge hatte. Dieselbe wurde um so früher erreicht, je höher der Wassergehalt der Nitriersäure war und je weniger die Schwefelsäure gegenüber der Salpetersäure überwog. Collodiumwolle muß sich also leichter als Schießwolle stabilisieren lassen. Will studierte auch, inwieweit sich die Zersetzungsgeschwindigkeit mit der Temperatur ändert und fand, daß für je 5 Grad C, um welche die Temperatur höher liegt, etwa eine Verdopplung der Geschwindigkeit stattfindet.

Die Willsche Methode ist von großem wissenschaftlichen Werte, hat aber in der Praxis keinen Eingang gefunden, weil sie einen zu komplizierten Apparat und zu lange Zeit erfordert und außerdem eine ständige Aufsicht nötig ist.

Für den praktischen Gebrauch, besonders für den Betrieb, ist von Bergmann und Junk eine Methode ausgearbeitet worden, die wesentlich einfacher in ihrer Ausführung ist und sich sowohl in den Betrieben der Heeresverwaltung als auch in Privatfabriken gut bewährt hat: die Stickstoffabspaltungsmethode bei 132 Grad.

Der Apparat[1]), auf dessen Beschreibung hier nicht näher eingegangen werden soll, wird mit 200 ccm Amylalkohol beschickt, durch dessen Sieden die Temperatur von 132 Grad erreicht werden soll. Mit dem käuflichen Amylalkohol war das nicht möglich, es wurde nur ein Siedepunkt von 128 Grad erreicht. Er wurde daher fraktioniert und zur Füllung des Apparates nur die am höchsten siedenden Anteile genommen. Auch so wurde eine Temperatur von 132 Grad nie erreicht; da außerdem der Siedepunkt von dem

[1]) Siehe Ztschr. f. ang. Ch., 1904, S. 983.
Escales, Schießbaumwolle, S. 190.
Kast, „Anleitung", S. 943.

jeweiligen Barometerstand abhängig ist, so wurde bei jeder Bestimmung die Temperatur angegeben.

Die zur Untersuchung verwendete Nitrocellulose darf keinen größeren Feuchtigkeitsgehalt haben, als 1 %. Man trocknet sie etwa 3 Stunden bei 40—50 Grad, siebt sie durch ein Sieb von 2 mm Maschenweite und trocknet sie im Vacuumexikator über Schwefelsäure fertig.

Bei den Nitrocellulosen der vorliegenden Arbeit war das Wasser durch Alkohol verdrängt worden; sie wurden erst auf der Nutsche scharf abgesaugt, dann in einem großen Karton auf Filtrierpapier in dünner Schicht ausgebreitet und in einiger Entfernung über dem Heizkörper der Warmwasserheizung getrocknet. Die Temperatur der Wolle betrug etwa 30 Grad. Im Sommer genügte auch ein Trocknen an der Luft. Nach 2 Tagen wurde die Nitrocellulose gesiebt und die gröberen Stücke zur Bestimmung der Schwefelsäure, der Asche und der unnitrierten Cellulose verwendet. Die übrige Menge wurde, wie eben angegeben, weiter getrocknet (einen Tag bei 56/58 Grad) und dann im Vacuumexsikator aufbewahrt.

Ausführung der Bestimmung.

Auf das Testrohr wurde ein Glastrichter mit langem Rohr aufgesetzt und durch diesen 2 g Nitrocellulose eingefüllt; da der Abschluß des Trichterrohres luftdicht war, so konnten keine Teilchen nach oben stäuben und an den Wandungen des Rohres haften bleiben. Nachdem sodann der Schliff gut eingefettet war, wurde der Aufsatz eingesetzt und zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Die Teströhren kamen sodann in den angeheizten Apparat. Zunächst entweicht durch die Erwärmung die Luft, nach einiger Zeit tritt aber das Wasser im Kugelaufsatz zurück, es tritt ein geringer Unterdruck ein, der während der Erhitzung meistens bestehen bleibt. Zeigten sich in 5—10 Minuten schon rote Dämpfe, was auf ein ganz unstabiles Produkt schließen ließ, so wurden die Testrohre wieder aus dem Apparat herausgezogen, um eine wahrscheinliche Explosion bei weiterem Erhitzen zu vermeiden.

Es wurden zur Untersuchung meistens 4 Proben eingesetzt, 2 nach einer und die andern nach zwei Stunden der Einwirkung der Temperatur entzogen. Das Wasser aus dem Kugelaufsatz tritt dann bald in das Innere der Röhre und durchtränkt die Nitrocellulose. Nach vollständiger Abkühlung wird der Aufsatz mit Wasser nachgespült und nach gutem Durchschütteln bis zur Marke (50 ccm) aufgefüllt. Man filtriert nun durch ein trockenes Filter in ein trockenes Regensglas, gibt 25 ccm in den kleinen Rundkolben der Stickstoffbestimmung, oxydiert die Stickoxyde mit 1 ccm $\frac{1}{2}$ norm. Kaliumpermanganatlösung und reduziert nach Schulze-Thiemann mit Eisenchlorür und Salzsäure. Zum Auffangen der entwickelten Stickoxyde dient ein Meßrohr, dessen oberer Teil (10 ccm) einen geringeren Durchmesser hat, so daß nach 0,05 ccm abgelesen werden können.

Die Umrechnung erfolgt nach der Formel:

$$Vo = \frac{Vt \cdot 273 \cdot (b-f)}{760 \quad (273 + t)}$$

$$= \frac{0,3592 \cdot Vt\,(b-f)}{(273 + t)}$$

Ergebnisse der Stabilitätsprüfung siehe Tabelle Nr. 30.

Nach den Untersuchungen von Bergmann und Junk hat eine geringe, etwa zurückbleibende Menge Alkohol (max. 1%) keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung.

Von einer guten Schießwolle wird nun verlangt, daß 1 g bei zweistündigem Erhitzen nicht mehr als 2,5 ccm NO, von einer guten Collodiumwolle nicht mehr als 2,0 ccm abspaltet.

Die Abspaltungsmethode hat den Nachteil, daß die Nitrocellulose zur Untersuchung getrocknet werden muß. Das erfordert Zeit und deshalb eignet sie sich weniger zu einer raschen Betriebskontrolle, die in kürzester Zeit feststellen soll, ob eine Charge den Anforderungen an Stabilität entspricht und weiter verarbeitet werden kann. Diesem Bedürfnis kommt die

manometrische Methode nach Obermüller[1]) entgegen.

Obermüller ging hierbei von einem von A. Mittasch benutzten und im Oswaldschen Laboratorium durchgeführten Gedanken aus: Mittasch erhielt ein Bild von der Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrocellulose dadurch, daß er das wachsende Volumen des sich abspaltenden Gasgemenges durch eine selbstregistrierende Vorrichtung aufzeichnen ließ. Bei der Mittaschschen Versuchsanordnung wirkt aber die Gegenwart von Luft störend, indem durch Kontraktion Druckverminderung eintreten wird:

$$2\ \text{Vol.}\ NO + 1\ \text{Vol.}\ O_2 = 2\ \text{Vol.}\ NO_2$$
$$2\ \text{Vol.}\ NO_2 = 1\ \text{Vol.}\ N_2O_4$$
$$3\ \text{Vol.}\ NO_2 + 1\ \text{Vol.}\ H_2O = 2\ \text{Vol.}\ HNO_3 + 1\ \text{Vol.}\ NO.$$

Obermüller vermeidet das dadurch, daß er die Zersetzung der Nitrocellulose im luftleeren Raum bei konstanter Temperatur (in der Regel 140 Grad) vornimmt und die von den abgespaltenen Gasen bei konstant gehaltenen Volumen ausgeübten Drucke fortlaufend durch ein Quecksilbermanometer mißt.

Ein Trocknen der Nitrocellulose ist bei dieser Methode nicht notwendig; das ist der große Vorteil, der sie besonders für Betriebskontrolle geeignet macht. Die Nitrocellulose wird mit einer Handpresse scharf abgepreßt und mit 30—35 % Feuchtigkeit zur Untersuchung verwendet.

Eine gute Schießwolle zeigt nach Obermüller in der ersten Viertelstunde (nach Entfernung der Feuchtigkeit) keine höhere Druckzunahme als höchstens 20 mm, Collodiumwolle etwa 15 mm.

Obermüller weist dann noch auf die Bedeutung hin, die das Mahlen als solches, also ohne Wäsche, für die Stabilisierung habe. Um den Einwand zu widerlegen, daß beim Mahlen doch ein Auswaschen bis zu einem gewissen Grade stattfinden müsse, da hierbei

---

[1]) Mitteilungen des Berliner Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker, I. Jahrgang, Heft 2. Vortrag am 11. X. 1904.
Escales, Schießbaumwolle, S. 193.
Kast, „Anleitung“, S. 946.

Tabelle
Resultate der

Nr.	Schießwolle aus	Erhitzungs-Temperatur	1 Stunde Bo =	t =	Vt =	Vt i. M. =	Vo =
I	Nitrierpapier	131	740,8	22°	1,60 1,45	1,525	1,33
I	„	131,3	757,8	24°	1,30 1,30	1,30	1,15
I	„	131	764	18°	1,1 0,9	1,0	0,92
II	Aspe	131,5	762,2	18°	1,0 1,0	1,0	0,92
III	Mitscherlich	131.5	760,9	23°	1,10 1,20	1,15	1,03
VI	Ritter-Kellner	131,5	762,1	22°	1,15 1,15	1,15	1,04
VIII	Natronstoff	131,2	769,4	21°	1,5 1,4	1,45	1,33
VIII	„	131,6	756,1	20,5°	1,00 0,95	0,975	0,88
IX	Baumwolle	131,5	763,4	20°	6,7 6,6	6,65	6,08
XI	„	131,7	762,3	20°	5,75 5.70	5,725	5,20
XI	„	130,9	747,9	20,5°	0,70 0,85	0,775	0,69
XI	„	130.9	747,7	21°	5,1 5,2	5,15	4,59
XI	„	130,7	740,25	20°	8,0 7,9	7,95	7,04
XI	„	131,4	758,2	16,5°	2,15 2,20	2,175	2,01
XI	„	131,1	748,6	22°	1,55 1,55	1,55	1,37
XI	„	131,3	755,6	25°	1,30 1,40	1,35	1,19
XI	„	131,7	763,7	22°	1,35 1,05	1,20	1.08
XI	Baumwollpapier	129	764	17°	0,35 0,45	0,40	0,35
XI	„	130,5	769	18°	0,9 1,0	0,95	0,85

Nr. 30.
Stabilitätsprüfung.

2 Stunden					Bemerkungen
Bo =	t =	Vt =	Vt i. M.	Vo =	
740,8	21^{0}	4,2 4,3	4,25	3,715	67 Stunden gekocht
757,8	23^{0}	3,20 3,20	3,20	2,86	83 Stunden gekocht, während der 68 bis 71. Stunde mit 1% H Cl
764	18^{0}	1,5 1,7	1,6	1.48	100 Stunden gekocht
762,4	19^{0}	2,1 2,2	2,15	1,97	100 „ „
760,7	23^{0}	2,30 2,35	2,325	2,09	100 „ „
762,1	22^{0}	2,50 2,55	2,525	2,28	100 „ „
756,8	19^{0}	4,1 4,3	4,2	3,83	68 Stunden gekocht (gebleicht)
756,6	21^{0}	2,40 2,25	2.325	2,10	100 Stunden gekocht
N B nach ¼ Stunde					nicht gekocht
N B nach ¼ Stunde					mit 5% Bisulfitlösung in der Kälte behandelt
N B nach ¼ Stunde					mit 30% Bisulfitlösung 4 Stunden geschüttelt
N B nach ½ Stunde					
					56 Stunden gekocht
758,1	19^{0}	6,20 6,05	6.125	5 59	74 „ „
748,4	22^{0}	3,75 3.95	3,85	3,41	Vorstehende S W. mit 1% Bisulfitlösung gekocht
755.2	26^{0}	3,95 4,05	4,00	3,51	100 Stunden gekocht
763,5	$22,5^{0}$	3,20 3,50	3,35	3,02	Vorstehende S. W. 6 Tage mit 30% Bisulfitlösung behandelt
764	17^{0}	0,75 0,85	0,80	0,75	100 Stunden gekocht
769	18^{0}	1,5 1,7	1,60	1,40	100 „ „

ja immer ein Ueberschuß an Wasser vorhanden sei, zerschnitt er trockene, ungemahlene Schießwolle und konnte eine Zunahme der chemischen Beständigkeit mit dem Fortschreiten der Zerkleinerung feststellen. Nach seinem Vorschlage erfolgt die Betriebskontrolle in der Weise, daß von den zu untersuchenden Chargen aus den Kochbottichen eine Probe genommen, eine Stunde im kleinen Laboratoriumsholländer gemahlen und nach seiner Methode untersucht wird.

Bei den vorliegenden Versuchen konnte natürlich in dieser Weise nicht vorgegangen werden. Zum Mahlen im kleinsten Laboratoriumsholländer wurden mindestens 60—70 g gebraucht. Es hätten also schon recht große Chargen angesetzt werden müssen, um zum Schluß noch genügend Material zur Untersuchung der Endprodukte in Händen zu haben. Mit solch großen Mengen Nitrocellulose kann aber in einem öffentlichen wissenschaftlichen Laboratorium nicht gearbeitet werden. Es mußte daher darauf verzichtet werden, nach jeder einzelnen Kochung die Stabilitätsprüfung auszuführen. Die Schießwollen wurden daher 100 Stunden gekocht, nachdem in einem Falle ermittelt war, daß hierdurch ein stabiles Produkt erzielt wurde. Tatsächlich waren auch alle Schießwollen aus Holzzellstoffen und aus Baumwolle, wenn diese an Papierform nitriert wurde, stabil.

Es fragt sich nun, ob und inwieweit man die Resultate, welche man nach den drei geschilderten quantitativen Methoden bekommt, miteinander vergleichen kann. Piest hat nach etwa 10jähriger Erfahrung in der Untersuchung derselben Nitrocellulose nach beiden Methoden gefunden, daß im Durchschnitt etwa 65—70 mm Druck in 2 Stunden nach der Methode von Obermüller etwa 1,5 ccm NO in 2 Stunden nach der Stickstoffabspaltungsmethode nach Bergmann und Junk auf 1 g Nitrocellulose bezogen entspricht. Diese Zahlen sind das Ergebnis langjähriger Erfahrung. Im einzelnen Falle treffen sie aber nicht immer zu, da es Durchschnittswerte sind.

Will man die Ergebnisse der Abspaltungsmethode mit denen nach dem Will-Test vergleichen, so muß

man daran denken, daß beim letzteren Verfahren die Stickoxyde durch den Kohlensäurestrom laufend fortgeführt werden und also nicht, wie bei Bergmann und Junk als Katalysator beschleunigend auf die Zersetzung wirken können. Daher ist es nicht einwandfrei, wenn Nitzelnadel[1]) sagt, 2,5 ccm NO in 2 Stunden nach Bergmann und Junk entsprechen 0,6 ccm in 1 Stunde nach Will. Arbeitet man nach Will, so muß man die Zersetzungsgeschwindigkeit in 4 Stunden ermitteln und feststellen, ob sie konstant ist und ein Minimum darstellt. Arbeitet man aber nach Bergmann und Junk, so muß man die Abspaltung bestimmen, welche die Nitrocellulose durch zweistündiges Erhitzen erleidet. Das Kriterium für die Stabilität ist bei beiden Methoden nicht dasselbe, wenn auch natürlich die Abspaltung im Zusammenhang mit der Zersetzungsgeschwindigkeit steht; da die Zersetzung aber nicht unter den gleichen Bedingungen erfolgt, ist ein direkter Vergleich als Maßstab für Abnahmefähigkeit nicht richtig.

Die Untersuchungen auf Stabilität nach Bergmann und Junk, wie sie sich im Laboratorium ergeben haben, finden sich in Tabelle Nr. 30 zusammengestellt.

Den besten Aufschluß über die Lagerbeständigkeit einer Nitrocellulose gibt eine Methode, die sich den normalen Lagerungsverhältnissen so eng wie möglich anschließt. Dies ist die Prüfung der Nitrocellulose durch Einlagerung in verschlossenen Glasgefäßen bei höherer Temperatur, die sogenannte Warmlagerung. Eine solche Methode ist natürlich nur dann anwendbar, wenn Zeit zur Verfügung steht und sie erfordert um so mehr Zeit, nähert sich dafür auch den normalen Lagerungsbedingungen um so mehr, je niedriger die Einlagerungstemperatur gewählt wird. Zweckmäßig erscheint eine Temperatur von 75 Grad. Vielfach wird die Nitrocellulose nebenher auch noch bei 85—100 Grad untersucht.

---

[1]) a. a. O.

Eine stabile Nitrocellulose hält die Warmlagerung
bei 75^0 12—15 Tage,
bei 85^0 2½—3 Tage,
bei 100^0 20—24 Stunden aus.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 5 g lufttrockene Nitrocellulose in ein Glasrohr mit eingeschliffenem Stopfen eingefüllt und in den Erhitzungsapparat eingesetzt. Nach 4 Stunden wird das Rohr geschlossen und das Auftreten der roten Dämpfe beobachtet.

Es empfiehlt sich, gleichzeitig eine bereits einwandfreie als lagerbeständig erkannte Nitrocellulose mit einzulagern. Lagert man größere Proben ein, so kann man auch von Zeit zu Zeit Anteile entnehmen und diese nach einer der anderen Stabilitätsprüfungen untersuchen.

Eine Uebereinstimmung der Ergebnisse der Warmlagerung mit denen der Abspaltungsmethode findet nicht immer statt. Es kommt vor, daß eine Nitrocellulose mit geringerer Abspaltung kürzere Zeit bei der Warmlagerung aushält, als eine solche mit höherer Abspaltung. Der Einfluß einer großen Anzahl kalter Wäschen nach der Stabilisierung auf die Lagerbeständigkeit tritt bei der Warmlagerung besonders hervor. Man hat solche Wollen manchmal über 60 Tage bei 75 Grad lagern können, bevor gelbe Dämpfe auftreten.

In neuester Zeit ist eine Stabilitätsprüfung nach Dr. Mayrhofer[1]) bekannt geworden, auf die noch kurz eingegangen werden soll. Mayrhofer verwendet zu seinen Untersuchungen die gleiche Apparatur und die gleiche Temperatur wie Bergmann und Junk, jedoch wird im Kugelaufsatz an Stelle von Wasser ca. 20 ccm 2 %ige Kaliumjodidlösung vorgelegt. Wenn die Prüfung innerhalb einer bestimmten vereinbarten Zeit beendigt ist, wird die Röhre aus dem Bade gezogen; das durch die darauffolgende Abkühlung erzeugte Vacuum saugt die Jodkaliflüssigkeit aus dem Kugelaufsatz direkt in das Rohr zurück und die

---

[1]) **Mayrhofer, Vorläufige Mitteilung über eine neue Methode zur Stabilitätsprüfung von Nitrocellulosenprodukten, besonders von Nitroglyzerinpulvern.
Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W., 1918, 13., S. 425.**

nitrosen Gase scheiden aus der Jodkalilösung Jod ab. Ist die Abspaltung der Stickoxyde sehr stark gewesen, so werden in das Rohr nach dem Zurücksaugen noch einige Körnchen Kaliumjodid hinzugefügt. Dann wird mit destilliertem Wasser bis zur Rohrmarke aufgefüllt und ein aliquoter Teil der Jodlösung mit Thiosulfat titriert. Die Stabilität wird in ccm $^1/_{10}$ normal Thiosulfatlösung bezogen auf 1 g Nitrocellulose angegeben.

G. Verpuffung.

Die Bestimmung der Verpuffungstemperatur wird vielfach zu den qualitativen Stabilitätsprüfungen gerechnet, indem eine schlecht stabilisierte Nitrocellulose sich durch eine niedrigere Verpuffungstemperatur kennzeichnen soll. Ueber diesen Einfluß der Stabilität auf die Entzündungstemperatur wurden von Guido Finzi[1]) zahlreiche Versuche mit wenig stabilen und mit neutralen, aber noch nicht stabilisierten Nitrocellulosen angestellt. Die Entzündungspunkte lagen höchstens einige Grade unter den entsprechenden der stabilen Proben, differierten untereinander sogar bei demselben Muster und gleichzeitiger Erwärmung bis zu 4—5 Grad. Bei den stabilen Nitrocellulosen wurden wenig nitrose Gase beobachtet, die Explosionen erfolgten mit starkem und scharfem Knall, während die weniger beständigen von 140 Grad ab viel rote Dämpfe entwickelten und eher abbrannten als explodierten.

In den verschiedenen Staaten sind Grenzwerte für die Verpuffungstemperatur vorgeschrieben; es ist aber nicht angängig, diese mit den deutschen zu vergleichen, da die Ausführungsvorschriften, auf die es bei dieser Bestimmung sehr ankommt, nicht dieselben sind.

Hier wurde in folgender Weise gearbeitet:

0,05 g trockene Nitrocellulose wurden in ein Reagensglas von 125 mm Höhe und 25 mm lichter Weite bis 0,5 mm Wandstärke gebracht, und dieses in ein auf 100 Grad angewärmtes Oelbad eingesetzt, das mit einem Thermometer sowie einer Rührvorrichtung ver-

---

[1]) Gazetta Chimica Italiana, XXXIX, 1909, 5., S. 549.
Referat, Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Spr.-W., 1910, S. 153.

sehen war. Die Skala des Thermometers begann bei 100 Grad und war in $1/2$ Grad eingeteilt. Es wurde darauf geachtet, daß das Reagensglas immer bis zu einer bestimmten Tiefe (145 mm) in das Oelbad eintauchte und gleichmäßig (40 mm) über den Deckel des Oelbades herausragte, daß ferner die Mitte des Thermometergefäßes sich in gleicher Höhe mit dem Boden der Reagensgläser befand. Die Temperatur des Oelbades wurde nun gleichmäßig so gesteigert, daß sie in jeder Minute um 5 Grad stieg, in 16 Minuten also 180 Grad erreicht hatte. Die gefundenen Werte sind in Tabelle Nr. 31 zusammengestellt.

Tabelle Nr. 31.

Resultate der Bestimmung der Verpuffungstemperatur.

Nr.	Schießwolle aus	Verpuffungstemperatur		
I.	Nitrierpapier	185	185,5	185
II.	Aspe	185,5	185	185
III.	Mitscherlich	184	184	184
VI.	Ritter-Kellner	183	183,5	183
VIII.	Natronstoff	183	183,5	183
XI.	Baumwolle	186	186	186
XI.	Baumwollpapier	186	186	186

[illegible]

IV. Teil.

Zusammenfassung der Untersuchungs-Ergebnisse

unter besonderer Berücksichtigung der Verwendung von Holzzellstoffen zur Herstellung von Nitrocellulose.

Zur kritischen Besprechung der Untersuchungsergebnisse vorliegender Arbeit sind die wichtigsten Daten in Generaltabelle Nr. II zusammengestellt. Es stehen folgende Hauptpunkte zur Beantwortung:

1. Eignen sich Holzzellstoffe des Handels zur Herstellung von Nitrocellulose?
2. Lassen die Untersuchungsergebnisse der Ausgangsmaterialien Schlüsse zur Beantwortung der Frage 1 zu, bezw. ist aus denselben zu erkennen, welche Zellstoffe sich in besonderem Maße zum Nitrieren eignen?
3. Wie unterscheiden sich die aus den charakteristischen Typen der Holzzellstoffe unter gleichen Bedingungen hergestellten Nitrocellulosen untereinander und von der Nitrocellulose aus Baumwolle?
4. Wie ist der Salpetersäureverbrauch und die Rentabilität bei der Nitrierung von Zellstoffen?
5. Welche Bedingungen wären an Holzzellstoffe für Nitrierzwecke zu stellen?

Die Beantwortung dieser Fragen, die während des Krieges von ganz besonderer Bedeutung wurden, und zu dessen Erklärung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, ist inzwischen durch die praktischen Erfahrungen im Großbetrieb allerdings zum größten Teil bereits entschieden worden, sie soll aber an Hand der vorliegenden Daten im einzelnen erörtert werden.

Aus den Stabilitätsprüfungen nach Bergmann und Junk ergibt sich, daß sämtliche Ausgangsmaterialien stabile Nitrocellulosen lieferten und zwar ohne Unterschied auf den Reinheitsgrad der Cellulosen. Wenn auch die Schießwolle aus dem gereinigten Nitrierpapier die geringste Abspaltung ergeben hat, so liegen doch die Werte bei den anderen Schießwollen sämtlich unter der zulässigen Höchtsgrenze von 2,5 ccm NO in 2 Stunden.

Vergleicht man die Untersuchungsergebnisse der Ausgangsmaterialien mit dem Ergebnis der Stabilitätsprüfung, so findet man, daß trotz höherer Kupferzahl, trotz höheren Pentosan- und Holzgummigehaltes und weiterer Unterscheidungsmerkmale gegenüber der Baumwolle in allen Fällen eine befriedigende Stabilität erreicht wurde. Welchen Einfluß diese Faktoren allerdings auf die Dauer der Stabilisierung ausüben würden, konnte aus Gründen, auf die an einer früheren Stelle bereits eingegangen wurde, in einem öffentlichen chemischen Laboratorium nicht ermittelt werden.

Die Untersuchung der Zellstoffe auf ihre Konstanten allein genügt also nicht, um zu ermitteln, ob und inwieweit sie sich zur Herstellung von Nitrocellulose eignen. Die chemische Charakterisierung der Holzzellstoffe befindet sich gegenwärtig allerdings noch in den Anfängen. Die Eignung von Zellstoffen zur Herstellung von Nitrocellulosen kann daher zur Zeit nur durch eine Probenitrierung und Untersuchung der stabilisierten Nitrocellulosen entschieden werden. Das Moment der Erschwerung der Stabilisierung durch Nichtabschleudern der Säure wäre hierbei auszuschalten.

Wenn nun auch sämtliche Nitrocellulosen den Anforderungen an Stabilität entsprechen, so zeigen sie doch sonst manche charakteristische Unterschiede. Dieselben stehen im Zusammenhang mit dem Herstellungsverfahren der Holzzellstoffe und es ist zum Verständnis nützlich, hierauf etwas näher einzugehen.

Die Aufschließung des Holzes erfolgt bekanntlich in der Hauptsache nach zwei Verfahren: Dem Sulfitverfahren durch Kochen mit saurem Calciumbisulfit und dem Natronverfahren mit Aetznatron oder Aetznatron-Schwefelnatriumlösung; Fichte und Aspe werden

nach dem Sulfitverfahren, Kiefer, ihres Harzgehaltes wegen, hauptsächlich nach dem Natronverfahren aufgeschlossen.

Beim Sulfitverfahren unterscheidet man zwischen dem Kochprozeß nach Ritter-Kellner und dem nach Mitscherlich, und zwar kennzeichnen sich diese Prozesse in ihrer Ausführung wie folgt:

A. Verfahren nach Ritter-Kellner.

1. Direkter Dampf.
2. Temperatur bis 150 Grad C.
3. Druck 4—5 Atmosphären.
4. Zeitdauer 8—16 Stunden.
5. Gesamt SO_2-Gehalt der Kochlauge etwa 4%.

B. Verfahren nach Mitscherlich.

1. Indirekter Dampf.
2. Temperatur etwa 135 Grad C.
3. Druck 3—4 Atmosphären.
4. Zeitdauer 18—36 Stunden.
5. Gesamt SO_2-Gehalt der Kochlauge etwa 3 %.

Feinere Unterschiede in der Kochung ergeben:

1. unbleichbare Zellstoffe,
2. bleichbare Zellstoffe,
3. harte Faser,
4. weiche Faser.

Vielfach sind die beiden Kochverfahren in den Zellstoffabriken nicht mehr scharf getrennt; die Kocher sind für direkte und indirekte Heizung eingerichtet, so daß ein kombinierter Kochprozeß möglich ist und angewendet wird. Durch kürzere Aufschießungszeit und Wiederverwendung der Ablaugen früherer Kochungen erhält man die sogenannten Kraftzellstoffe.

Unter den Abgangsmaterialien vorliegender Arbeit finden sich Ritter-Kellner-, Mitscherlich- und Natronstoffe.

Die Schießwolle aus Mitscherlich-Cellulose fällt durch den niedrigen Stickstoffgehalt, hohe Löslichkeit und schlechte Ausbeute besonders auf. Es scheint daher die Folgerung berechtigt, daß Mitscherlich-

Aufschließungsprozeß ein weitgehender Eingriff in das Cellulose sich wenig als Ausgangsmaterial für Nitrocellulose eignet, da infolge der langen Kochdauer beim Cellulosemolekül stattgefunden hat. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß durch das 100stündige Kochen der Nitrocellulose, das bei der Arbeitsweise im Laboratorium erforderlich war, um ein stabiles Produkt zu erhalten, ein Ansteigen der Löslichkeit und ein geringer Abfall an Stickstoff bewirkt wurde, und daß bei betriebsmäßiger Herstellung infolge kürzerer Stabilisierungsdauer von etwa 40 Stunden diese Werte günstiger ausfallen würden; da aber alle Nitrocellulosen 100 Stunden gekocht wurden, so ist ein Vergleich der Werte zur Beurteilung wohl zulässig. Die lange Kochdauer von 100 Stunden war notwendig, um unstabile Salpetersäureester der Oxycellulose zu zerstören, die, wie sich ergeben hat, als die Verunreinigungen anzusprechen sind, welche die Stabilisierung am meisten erschweren. Bei der Nitrocellulose aus Baumwolle genügten 100 Stunden noch nicht und erst als diese in Papierform nitriert und so die die Stabilisierung erschwerende Oxydationswirkung der anhaftenden Säure vermindert wurde, konnte in der angegebenen Zeit ein stabiles Produkt erhalten werden.

Hätte im Laboratorium unter gleichen Bedingungen wie im Betriebe gearbeitet, also die Säure nach der Nitrierung durch Zentrifugieren weitgehend entfernt werden können, so wäre diese den Reinigungsprozeß erschwerende Folgeerscheinung nicht zutage getreten. Der Nachteil in der Arbeitsweise im Laboratorium war daher für die wissenschaftliche Erforschung der Stabilisierung ein Vorteil und es kann wohl behauptet werden, daß die Salpetersäureester der Oxycellulose als die Verunreinigungen der Nitrocellulose anzusprechen sind, welche die Lagerbeständigkeit am meisten beeinflußen und am schwersten zu entfernen sind. Es wäre daher sehr bedenklich, infolge der sonst als Stabilisierungsmittel so ungünstig wirkenden Alkoholisierung der Nitrocellulose, wie sie bei der Pulverbereitung üblich ist, die Abnahmebedingungen für Pulverwolle dahin abzuändern — wie das einmal beabsichtigt war —, daß man sich vor der Alkoholisierung

mit einer Abspaltung von 5 ccm NO in 2 Stunden begnügen würde. Da die schädlichen Salpetersäureester der Oxycellulose im Alkohol nicht löslich sind, würde man die erwartete Abspaltung von 2,5 ccm NO nach der Alkoholisierung nur dann erreichen können, wenn diese Ester nicht vorhanden sind.

Ueber den Einfluß der längeren Kochdauer auf den Stickstoffgehalt und die Löslichkeit wurde bei einigen Nitrocellulosen folgendes ermittelt:

Tabelle Nr. 32.

Ausgangs-Material	Kochdauer in Stunden	Stickstoffgehalt		Löslichkeit	
		in Proz.	Abfall	in Proz.	Anstieg
Baumwolle	74	13,43		2,36	
„	100	13,21	0,22	5,71	3,35
Nitrierpapier	67	13,19		6,57	
„	100	12,93	0,26	6,76	1,19
Natronstoff	68	13,15		12,47	
„	100	12,81	0,34	23,00	10,53

Die Schießwollen aus Mitscherlich- und Natroncellulose zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an nicht nitrierter Cellulose aus; im Zusammenhang hiermit finden wir, daß die entsprechenden Ausgangsmaterialien die höchsten Methylzahlen, also den höchsten Ligningehalt aufweisen.

Aspe- und Ritter-Kellner-Nitrocellulose haben den niedrigsten Gehalt an nicht nitrierter Cellulose. Bei der Beschreibung der Methode zur Ermittlung der fremden Beimengungen wurde schon darauf aufmerksam gemacht, daß dieselbe von der Voraussetzung ausgeht, daß Nitrocellulose in kochendem Schwefelnatrium löslich ist, Cellulose aber nicht. Für Baumwollcelluolse trifft dies auch zu, nicht aber für Holzzellstoffe, und zwar zeigen Aspe- und Ritter-Kellner-Cellulose die höchsten Löslichkeiten im Schwefelnatrium. Vielleicht ist die gute Durchnitrierung bei der Aspe auch auf die außerordentlich schwammige, voluminöse Be-

schaffenheit des Zellstoffes zurückzuführen. Der sehr geringe Gehalt an unnitrierter Cellulose beim Ritter-Kellner-Stoff hängt vielleicht einerseits mit der Bleiche zusammen, andererseits damit, daß er gegenüber dem Mitscherlich-Stoff lockeres Gefüge zeigt.

Die hohe Löslichkeit der Nitrocellulose aus Mitscherlich- und Natronstoff könnte vielleicht mit dem energischen Aufschluß beim Kochprozeß zusammenhängen. Bei der Mitscherlich-Kochung ist die Kochdauer eine sehr lange, es ist also Gelegenheit zur Hydrolyse gegeben. Bei der Natroncellulose ist zwar die Kochdauer kurz, aber der Druck verhältnismäßig sehr hoch, so daß eine stärkere Hydrolyse auch in diesem Falle eintreten könnte.

Beim Mitscherlich- und Aspe-Zellstoff ist die Ausbeute auffällig klein. Der hohe Pentosangehalt der Zellstoffe kann nicht wohl die Ursache sein, da Natronzellstoff einen ähnlich hohen Pentosangehalt aufweist und doch verhältnismäßig hohe Ausbeute gibt. Im übrigen stehen die Ausbeutezahlen in einem gewissen Verhältnis zum Cellulosegehalt mit Ausnahme beim Ritter-Kellner-Stoff, wofür eine Erklärung fehlt.

Gegenüber den aus Baumwolle hergestellten Schießwollen kann im allgemeinen gesagt werden, daß sämtliche Holzzellstoffe unter gleichen Bedingungen niedrigeren Stickstoffgehalt, höhere Löslichkeit und schlechtere Ausbeute ergeben.

Als wichtig wäre noch die Feststellung zu erwähnen, daß vorhandene Schwefelsäureester keinen Anlaß zur mangelhaften Lagerbeständigkeit der Nitrocellulosen geben.

Von besonderer Bedeutung ist natürlich der Salpetersäureverbrauch und die Rentabilität bei der Nitrierung von Zellstoffen. Hierüber geben uns die Zahlen in Tabelle Nr. 33 Anhaltspunkte.

Hiernach stellt sich, wie zu erwarten war, die Baumwolle am günstigsten. An zweiter Stelle finden wir nun nicht das geringste Nitrierpapier, sondern den Natronstoff. Das hat seine Ursache darin, daß beim Nitrierpapier die Differenz im $HNO_3 + N_2O_4$-Gehalt zwischen Nitriersäure und Abgangssäure am größten ist.

Tabelle Nr. 33.

Zusammenstellung der charakteristischen Ergebnisse, wie sie sich bei der Nitrierung der Ausgangsmaterialien ergeben.
(Alle Werte berechnet auf 100 Teile Ausgangsmaterial)

Nr.	Bezeichnung der Ausgangs-Materialien	Zusammensetzung der Nitriersäure	Zusammensetzung der Abgangsäure: Spez.-Gew. 15_0	H₂SO₄ Proz.	Proz. $HNO_3+N_2O_4$	Proz. HNO_3	Proz. N_2O_4	Proz. H_2O	Differenz im HNO_3 + N_2O_4 Gehalt	erhaltene Menge Schießwolle	% N	Gesamtmenge N der erhaltenen Menge Schießwolle in g	Gesamtmenge N umgerechnet auf HNO_3 in g	Verlust an HNO_3 1) für Nebenreaktionen 2) durch noch anhaftende Säure in g	Verlust umgerechnet auf 100 Teile N in g
I	Nitrierpapier	Spez.-Gew. bei $15^0 = 1{,}745$	1,745	63,23	27,44	26,70	0,54	9,53	2,35	150	12,93	19,41	87,24	293,86	1515
II	Aspe	$H_2SO_4 = 62{,}09$	1,745	62,68	27,94	27,20	0,54	9,58	1,85	118,3	13,08	15,47	69,59	285,81	1847
III	Mitscherlich	$HNO_3 + N_2O_4 = 29{,}79$	1,745	62,70	28,31	27,55	0,56	9,19	1,48	118,3	11,88	14,05	63,20	274,2	1952
VI	Ritter-Kellner	$HNO_3 = 29{,}14$	1,745	62,78	27,90	27,07	0,60	9,55	1,89	130	13,15	17,10	76,92	280,58	1641
VIII	Natronstoff	$N_2O_4 = 0{,}47$	1,745	62,82	27,90	27,14	0,56	9,48	1,89	143,3	12,81	18,36	82,59	274,91	1498
XI	Baumwoll-papier	$H_2O = 8{,}30$	1,745	62,70	27,85	27,17	0,50	9,63	1,94	158,3	13,24	20,96	94,28	265,82	1268

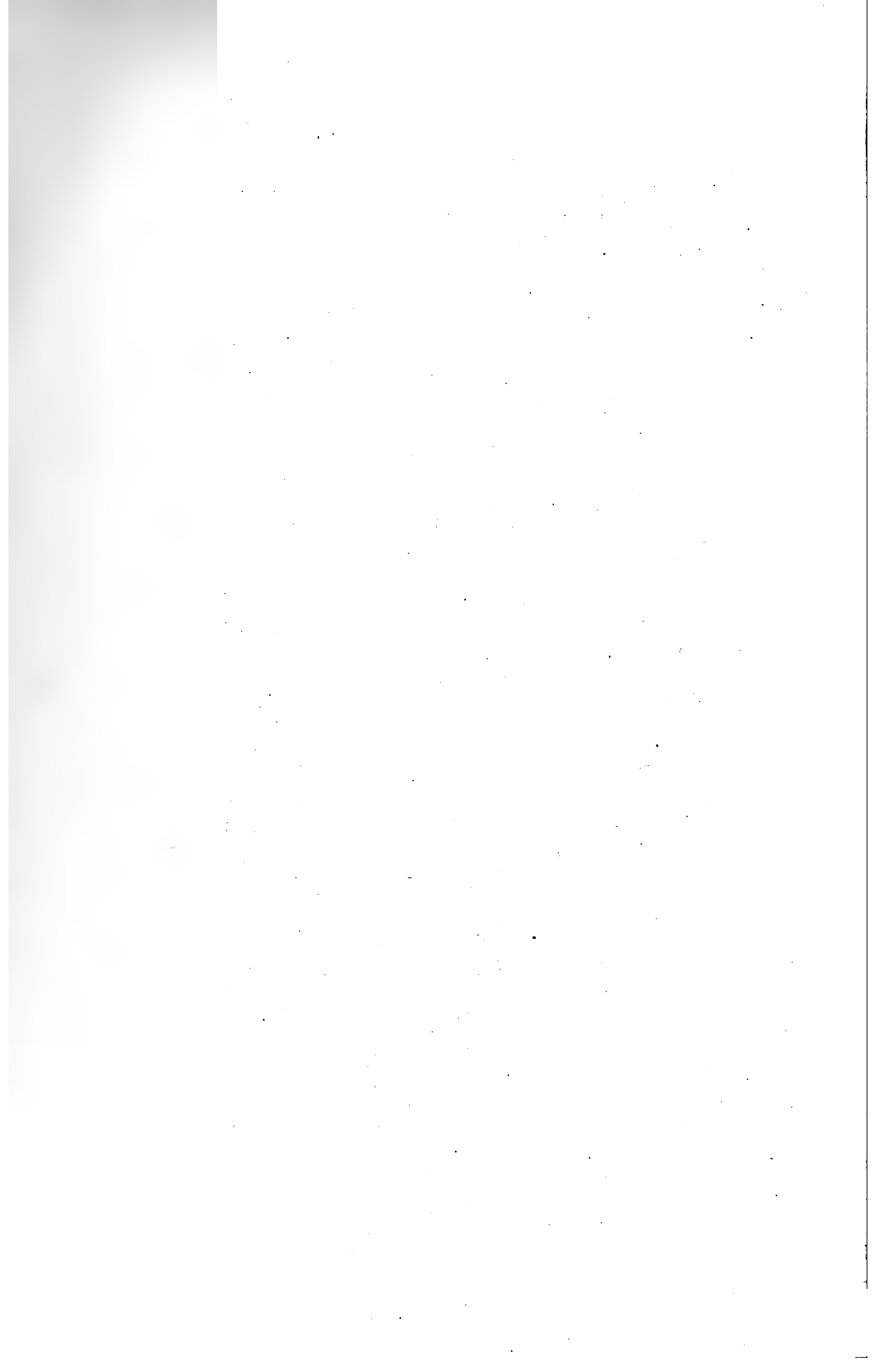
Wie sich im Großbetriebe ergeben hat, ist die anhaftende Menge Abgangssäure bei den Zellstoffen größer, als bei der Baumwolle. Vergleicht man den HNO_3 und H_2SO_4-Gehalt der anhaftenden Säure mit dem der abgeschleuderten, so ergibt sich das überraschende Ergebnis, daß der Prozentgehalt an HNO_3 bei der anhaftenden Säure größer ist. Wenn nun beim Nitrierpapier die Differenz im $HNO_3 + N_2O_4$-Gehalt abnorm hoch ist, so bleibt dafür keine andere Erklärung, als die, daß durch die Vorbehandlung des Stoffes eine Veränderung vorgegangen ist, die sich durch größere Absorptionsfähigkeit für HNO_3 kennzeichnet, die allerdings aus den Konstanten nicht zu erkennen ist.

Die Nitrierung von Zellstoffen ist also infolge höheren Salpetersäureverbrauches teurer; um einen bestimmten Stickstoffgehalt zu erzielen, ist bei ihnen eine konzentrierte Nitriersäure (also geringerer H_2O-Gehalt) notwendig, als bei der Baumwolle. Das bedingt weiterhin stärkeren Gehalt der Auffrischsäuren, mit denen die Abgängssäure zur Weiternitrierung auf die ursprüngliche Zusammensetzung gebracht werden muß. Der Ersatz von Baumwolle durch Holzzellstoffe kann von wirtschaftlichem Standpunkte nur dann rentabel sein, wenn sie zu einem Preise geliefert werden können, daß der höhere Salpetersäureverbrauch hierdurch ausgeglichen wird.

Bezüglich der Abnahmebedingungen für Nitrierzellstoffe wären folgende Richtlinien aufzustellen:

1. Angaben über äußere Beschaffenheit, wie Quadratmetergewicht, ob gekreppt oder glattes Papier, Abwesenheit von Knoten und Verdickungen u. a. m.
2. Ein maximaler Feuchtigkeitsgehalt.
3. Ein maximaler Aschengehalt.
4. Kein Gehalt an Chlorverbindungen.
5. Ein maximaler Gehalt an Aether- und Alkohollöslichem.
6. Ein maximaler Ligningehalt (durch Ermittlung der Methylzahl).
7. Ein maximaler Gehalt an Oxycellulose (durch Ermittlung der Kupferzahl).

8. Gute Aufsaugefähigkeit gegenüber der Nitriersäure.
9. Eine Probenitrierung von mindestens 500 g Zellstoff, Ermittlung der Stabilisierungsdauer und Untersuchung der stabilisierten Nitrocellulose.



Anhang.

Herstellung der Fehlingschen Lösung.

Kupfersulfatlösung:

138,6 g Kupfersulfat, pro anal., werden zu 2 Liter gelöst und durch Asbest filtriert.

Seignettesalzlösung:

692 g Seignettesalz, pro anal., und 200 g Natrium hydroxyd alkohol. depur. (Merks purum) werden zu 2 Litern gelöst und durch Asbest filtriert. Die abgewogenen Substanzmengen wurden abgewogen, in einen Rundkolben gebracht, Wasser hinzugeben und das Lösen durch Erwärmen beschleunigt. Berührung mit Gummi und Kork ist unbedingt zu vermeiden.

Salpetersäure mit 6,5 % HNO_3.

142,2 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 werden mit destilliertem Wasser auf 2 Liter aufgefüllt.

Salzsäure mit 1,06 % spez. Gew.

582 ccm Salzsäure von 1.19 spez. Gew. werden mit destilliertem Wasser auf 2 Liter aufgefüllt.

Reinigung der Kieselgur.

Die käufliche terra silicea, geglüht (Merk), wird mit Fehlingscher Lösung eine Stunde ausgekocht, auf großen Leinenfiltern abgesaugt und eine Probe auf Reduktionsvermögen geprüft. Dieses darf nicht mehr vorhanden sein. Dann wird mit heißem destillierten Wasser digeriert und mit konzentrierter Salpetersäure längere Zeit gekocht. Nach dem Absaugen und Auswaschen soll alles Kupfer herausgelöst sein (Ferrocyankaliumprobe). Hiernach wird mit konzentrierter Salzsäurelösung kurz aufgekocht, abgesaugt, ausge-

waschen und die so bereitete Kieselgur in destilliertem Wasser, ca. 20 g im Liter, in Flaschen aufbewahrt. Vor dem Gebrauch schüttelt man die Flasche um und fügt der betreffenden Lösung 50 ccm = ca. 1 g in Wasser fein suspendierter Kieselgur zu.

Jodzinkstärkelösung.

Man zerreibt 4 g Weizenstärke mit wenig Wasser und gibt die milchige Flüssigkeit nach und nach zu einer siedenden Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 ccm Wasser. Man erhitzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Lösung fast klar geworden ist, verdünnt mit wenig Wasser und setzt reines Zinkjodid, das man vorher aus 1 g reinem, fein geraspelten Zink und 2 g Jod und 10 ccm Wasser selbst bereitet hat, hinzu, verdünnt auf 1 Liter und läßt in einem hohen, verschlossenen Standzylinder in der Dunkelheit stehen. Nach 24 Stunden gießt man die klare Lösung ab und bewahrt sie an einem dunklen Orte auf. Mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, darf sie sich nicht blau färben.

Eisenchlorürlösung.

600 g in 500 ccm Wasser + 10 ccm HCl 1,19.

Verzeichnis der benutzten Literatur.

Schwalbe, die Chemie der Cellulose.
Escales, die Schießbaumwolle.
Romoki, Geschichte der Explosivstoffe.
Knapp, Chemische Technologie.
Wagner, Jahresberichte über chemische Technologie.
Meyer, Jahrbuch der Chemie.
Kast, Anleitung zur Untersuchung von Spreng- und Zündstoffen.
König, Handbuch zur Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.
Bonwitt, das Celluloid.
Piest, das Celluloid.
Brunswig, Explosivstoffe.
Classen, analytische Chemie.
Medikus, analytische Chemie.
Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Chemische Industrie.
Dinglers polytechnisches Journal.
Zeitschrift für angewandte Chemie.
Journal für praktische Chemie.
Chemiker-Zeitung.
Journal für Landwirtschaft.
Chemisches Centralblatt.
Zeitschrift für analytische Chemie
Kunststoffe.
Zeitschrift für Chemie von Beilstein.
Zeitschrift für Chemie und Industrie der Colloide.
Mitteilungen des Bezirksvereins Deutscher Chemiker.
Schulz, Zur Kenntnis der Cellulosearten, Dissertation, Darmstadt 1910.

Robinoff, Ueber die Einwirkung von Wasser und Natronlauge auf Baumwollcellulose. Dissertation, Darmstadt 1910.

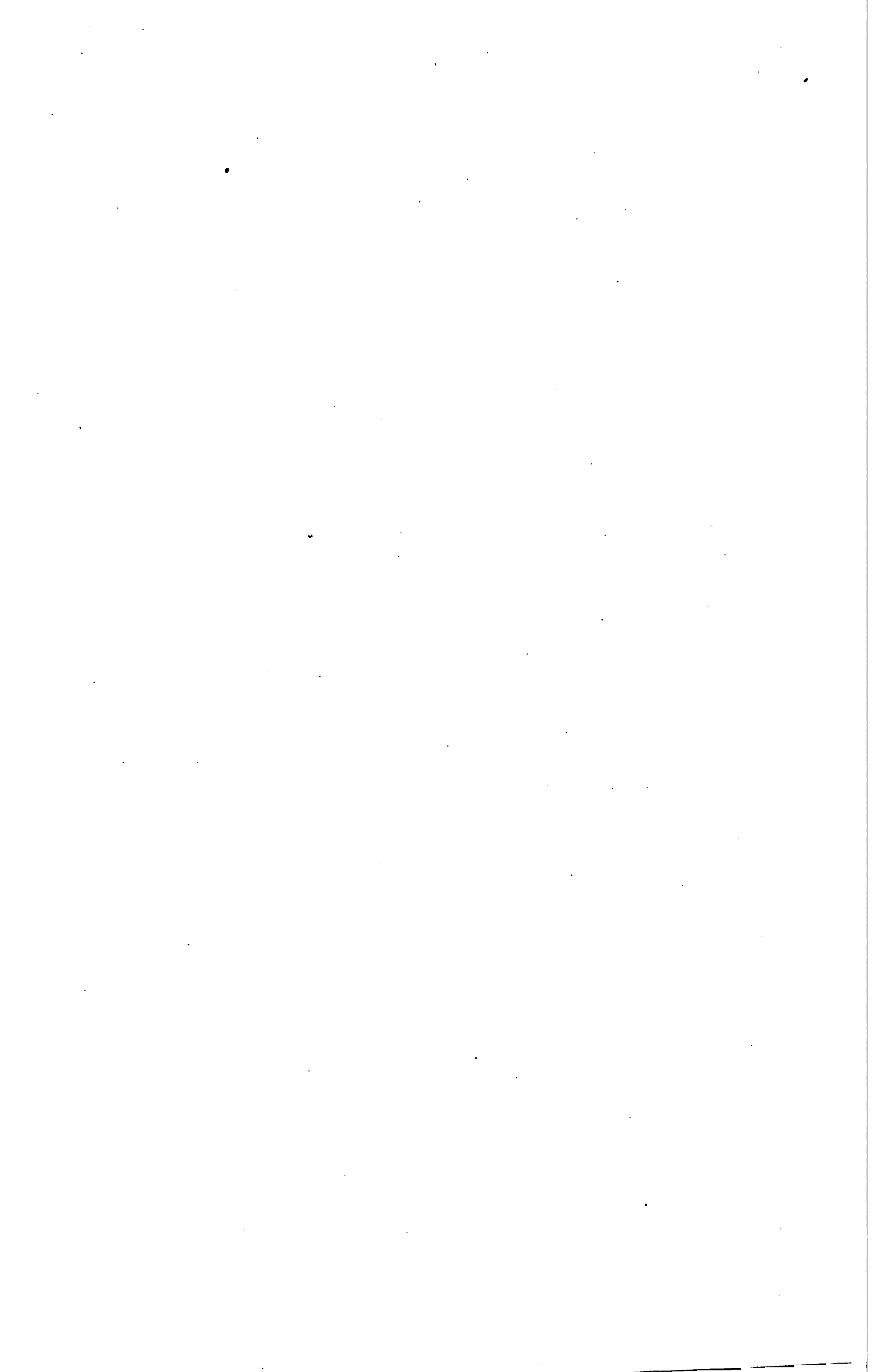
Bernheimer, Beiträge zur Kenntnis des Zellstoff-Kochverfahrens, Dissertation, Berlin 1913.

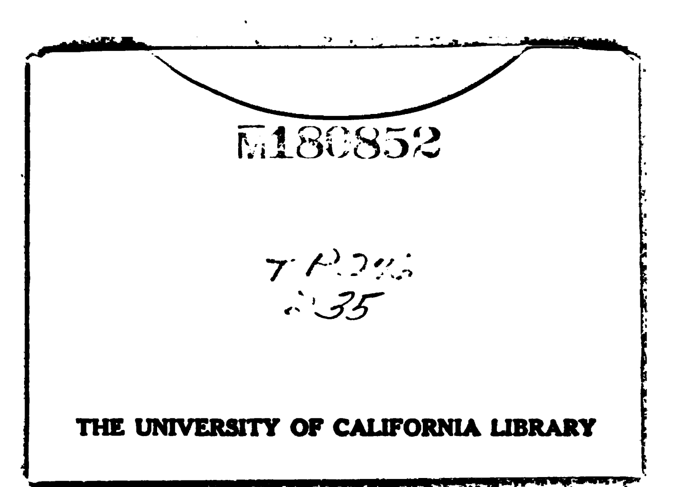
Lifschütz, Ueber die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Pflanzenfasern, Dissertation, Zürich 1905.

Berg, Dissertation, Heidelberg 1905.

Tedesko, Untersuchungen über Nitrocellulose, Dissertation, Dresden.

Nitzelnadel, Versuche über die Verwendbarkeit der aus Sulfitcellulose und Strohstoff hergestellten Nitrocellulosen, Dissertation.





M180852
THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY